

THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉDUCTION
DES OXYDES DE FER ; ROLE DE L'HYDROGÈNE
EN PRÉSENCE D'OXYDE DE CARBONE ; ASPECTS
CINÉTIQUE ET MORPHOLOGIQUES.

PRÉSENTÉE DEVANT L'UNIVERSITÉ DE NANCY 1

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Ibrahim GABALLAH

INGÉNIEUR CHIMISTE

UNIVERSITÉ D'ALEXANDRIE

SOUTENUE LE 9 DÉCEMBRE 1971, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

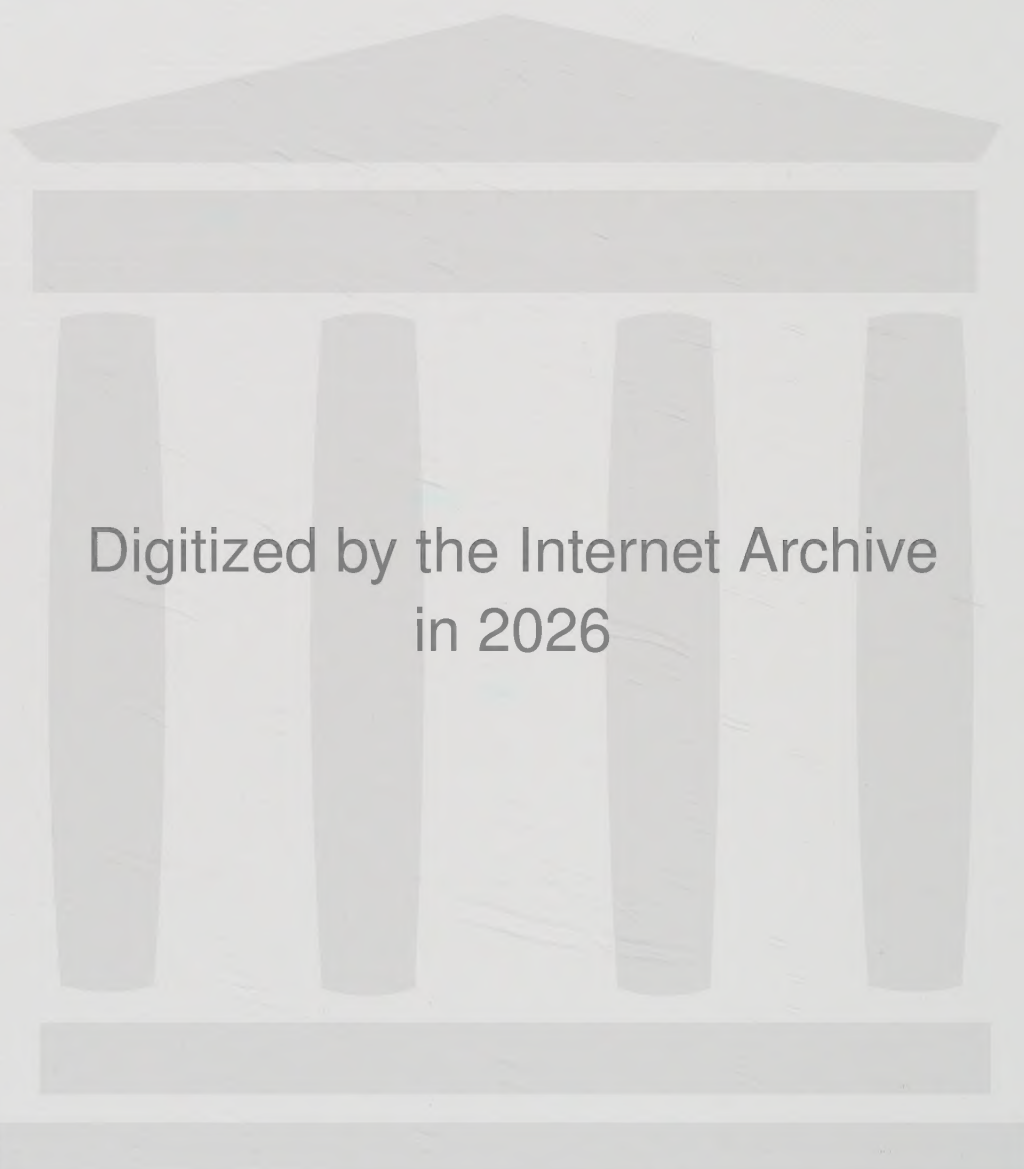
Président : M. J. AUBRY

Examineurs : MM. R. FAIVRE
Ch. GLEITZER

Invités : MM. L.C. DUFOUR
C. OFFROY

1971

N° D'ENREGISTREMENT AU CNRS : A.O. 5974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551918_0015

THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉDUCTION
DES OXYDES DE FER ; ROLE DE L'HYDROGÈNE
EN PRÉSENCE D'OXYDE DE CARBONE ; ASPECTS
CINÉTIQUE ET MORPHOLOGIQUES.

PRÉSENTÉE DEVANT L'UNIVERSITÉ DE NANCY 1

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Ibrahim GABALLAH

INGÉNIEUR CHIMISTE

UNIVERSITÉ D'ALEXANDRIE

SOUTENUE LE 9 DÉCEMBRE 1971, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

Président : M. J. AUBRY

Examineurs : MM. R. FAIVRE
Ch. GLEITZER

Invités : MM. L.C. DUFOUR
C. OFFROY

1971

N° D'ENREGISTREMENT AU CNRS : A. O. 5974

A Monsieur le Doyen J. AUBRY

Hommage respectueux et reconnaissant

A Monsieur Ch. GLEITZER

Maître de Recherches au C.N.R.S.

Témoignage de profonde gratitude

A ma femme

A ma fille

A mon fils

A Mme M. LESNE

A la famille GABALLAH

A la famille GUILLIOU

Avant-Propos

Le travail exposé ici a été effectué au laboratoire de M. Le Doyen J. AUBRY. Nous tenons à lui exprimer toute notre reconnaissance pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire, pour ses encouragements, son aide bienveillante et la confiance dont il a fait preuve à notre égard.

Ce travail a été dirigé, dans sa plus grande partie, par M. Ch. GLEITZER, Maître de Recherche au CNRS ; nous sommes heureux de pouvoir lui réexprimer notre profonde gratitude pour ses conseils lucides et ses encouragements et pour l'aide qu'il nous a apportée à acquérir une formation scientifique et humaine plus complète.

Que M. le Professeur R. FAIVRE trouve ici l'expression de nos sincères remerciements pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire lors de notre arrivée en FRANCE et pour l'amabilité avec laquelle il a bien voulu accepter de faire partie de notre jury.

Nous remercions vivement M. L.C. DUFOUR, Maître de Recherche au CNRS pour l'accueil sympathique qu'il nous a réservé dans le laboratoire de recherches sur la réactivité des solides à DIJON, pour nous avoir permis d'utiliser le microscope électronique à balayage, pour ses conseils judicieux et pour avoir accepté de participer à notre jury.

Il nous est agréable de remercier M. C. OFFROY, Ingénieur à l'Institut de Recherche de la Sidérurgie Française (IRSID) pour les fructueuses discussions que nous avons eues pendant et après notre stage à l'IRSID et pour avoir accepté de faire partie de notre jury.

Nous remercions M. le Directeur de l'IRSID de nous avoir permis d'effectuer un stage dans la station d'essais de MAIZIERES-les-METZ et pour son appui matériel. C'est au Directeur et aux Ingénieurs du Laboratoire de Métallurgie de l'IRSID (1966-67) : MM. A. RIST, F. GAUTHIER, M. et Mme JON que nous tenons à exprimer notre reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Nous sommes particulièrement reconnaissant à Monsieur le Directeur J. BARON de l'aide qu'il nous apporta en nous ouvrant largement les portes de son Laboratoire de Réfractaires et Minerais (L.R.M.). C'est au personnel du L.R.M. Mmes BARDOT, BRUSON, GODON, THIERY, TRUFFOT, Mile WEHRUNG et MM. CANEL, DESSEZ, EURIAT, FAVRET, GOUBLAIRE, LELIEUR, POIRSON, REMY, THIERY que nous tenons à exprimer nos vifs remerciements.

Nous faisons part de notre gratitude à Mme M. BASTICK, Professeur, et à son laboratoire pour les mesures de porosité.

Nous remercions M. Le Ministre des Affaires Etrangères pour l'aide matérielle sans laquelle ce travail n'aurait pas pris naissance.

C'est à M. Le Conseiller Culturel de la R.A.E. à PARIS et les membres du Bureau d'Education que nous adressons nos remerciements pour leur compréhension et la confiance qu'ils nous ont témoignée.

Nous sommes heureux d'exprimer à MM. F. JEANNOT, B. DUPRE, Ingénieur et chercheur au CNRS, ainsi qu'à MM. O. EVRARD, SCHISLER et M. ZANNE, Maîtres assistants et assistant à l'Université de NANCY I, et à M. F. KLEIN, Ingénieur à l'IRSID, nos vifs remerciements pour l'aide et l'intérêt qu'ils ont apportés à ce travail.

Nous sommes reconnaissants à nos camarades des laboratoires de Chimie Minérale, MM. J.M. ALBRECHT, A. BON, J.F. BRICE, C. CATELLA, B. COURRIER, A. EL MASLOUT, R. GERARDIN, D. GLOEIKLER, B. MALAMAN, A. MALVE, J.P. MOTTE, J. OUVRARD, M. PARMENTIER, P. STEINMETZ, Mlle N. TANNIERES, pour l'amitié qu'ils nous ont toujours témoignée.

Nous remercions sincèrement Mlles F. BRANCHAREL, F. MASSE ainsi que MM. PERT, CHANUT, B. COLLERET, G. DUCHAMPS, J.P. EMERAUX, P. HILD, E. LITAIZE, PELLET et J.C. VIGNERON, pour l'aide technique qu'ils nous ont apportée avec compétence pour réaliser ce travail et pour l'impression de ce mémoire.

Enfin, nous ne pouvons pas passer sous silence l'aide apportée sur plusieurs plans par nos camarades MM. M. EL GAMAL, F. NASSER, I. SALAMA, Y. SOUDAN, R. EL ASHKAR. Puissent-ils trouver ici l'expression de notre chaleureuse sympathie.

Table des Matières

Introduction	1
Chapitre Un	
Bibliographie	
1.1 - Généralités	3
1.2 - Réduction par l'hydrogène	7
1.3 - Réduction par l'oxyde de carbone	18
1.4 - Etude comparative de la réduction par CO et par H ₂	19
1.5 - Réaction de BOUDOUARD	21
1.6 - Réduction par des mélanges CO + H ₂	21
1.7 - Réduction par d'autres gaz	22
1.8 - Injection de combustibles auxiliaires au Haut-Fourneau	23
1.9 - Les trichites	24
Chapitre Deux	
Appareillage et mode opératoire	
2.1 - Généralités	26
2.2 - Méthode discontinue	30
2.3 - Méthode continue	35
2.4 - Méthode à contre-courant	36
Chapitre Trois	
Méthode à contre-courant	
3.1 - Introduction	38
3.2 - Conditions opératoires	38
3.3 - Résultats expérimentaux	40
3.4 - Analyse et discussion	40
3.5 - Examen au microscope optique	44
3.6 - Examen radiocristallographique	44
3.7 - Analyse minéralogique des agglomérés réduits	45
3.8 - Conclusions	46

Chapitre Quatre

Méthode discontinue

4.1 - Introduction	49
4.2 - Conditions opératoires	50
4.3 - Réduction de l'hématite	50
4.4 - Réduction d'un aggloméré lorrain	59
4.5 - Conclusions	60

Chapitre Cinq

Méthode continue

5.1 - Réduction de l'hématite par l'hydrogène	62
5.1.1 - Introduction	62
5.1.2 - Conditions opératoires	63
5.1.3 - Résultats expérimentaux	63
5.1.4 - Analyse cinétique	66
5.1.5 - Examen au microscope électronique à balayage	75
5.1.6 - Conclusions	75
5.2 - Réduction de la wüstite	77
5.2.1 - Etude préliminaire	77
5.2.2 - Réduction de la wüstite par l'hydrogène	79
5.2.3 - Réduction de la wüstite par des mélanges réducteurs contenant CO + H ₂	81

Conclusion	88
------------	----

Figures	92
---------	----

Photos	119
--------	-----

Annexe A	128
----------	-----

Annexe B	130
----------	-----

Annexe C	132
----------	-----

Bibliographie	136
---------------	-----

Introduction

L'étude de la réduction des oxydes et minerais de fer a déjà fait l'objet d'une importante somme de travaux (1, 2, 3), étant donné l'importance de la question sur le plan industriel. Cependant une recherche supplémentaire comme celle-ci s'est avérée nécessaire pour différentes raisons.

Il apparaît, tout d'abord, que la majorité des auteurs antérieurs essaient de se placer d'un point de vue semi-appliqué, mais, disposant de moyens de laboratoire, ils réduisent des minerais agglomérés en lit fixe par un courant de gaz pur et non à contre-courant d'un mélange gazeux comparable à celui du haut-fourneau. Ce faisant, ils n'obtiennent, ni une bonne simulation des conditions réelles de l'opération sidérurgique, ni des données exploitables du point de vue fondamental de la cinétique hétérogène. La partie bibliographique montrera d'ailleurs la dispersion des résultats obtenus.

La présente étude au contraire est réalisée avec plusieurs installations successives : l'une, de type semi-industriel, établit une circulation à contre-courant de minerai lorrain aggloméré et de différents mélanges gazeux $H_2 + CO + N_2$, les autres, de type laboratoire, traitent des minerais et des oxydes purs pulvérulents. Une meilleure vue d'ensemble doit nécessairement en résulter.

D'autre part, au cours de ces dernières années, la technique de l'injection dans le haut fourneau de combustibles auxiliaires hydrocarbonés s'est répandue. Le rôle de l'hydrogène dans les processus complexes de réduction prend de ce fait une importance croissante. Or la plupart des chercheurs précédents avaient fait usage de l'oxyde de carbone seul ou de l'hydrogène seul, alors que le présent travail fait du titre en hydrogène dans le mélange gazeux réducteur la variable principale.

Il résulte en effet des essais industriels que si l'on pousse l'injection au-delà d'un seuil critique, plus ou moins défini, le taux de remplacement du coke par le produit injecté devient moins intéressant (4-6). Cela pose donc le problème de la teneur optimale en hydrogène.

Simultanément, sur le plan purement scientifique, la présence d'hydrogène dans le mélange $\text{CO} + \text{N}_2$ soulève un certain nombre de problèmes intéressants : il s'agit de déterminer son incidence sur les différents aspects de la réduction : vitesse proprement dite, nature du processus régulateur en fonction de la température, texture des cristallites de fer et d'oxydes, étapes de la réduction, importance de la réaction de BOUDOUARD, etc...

Enfin, l'étude présentée ici a l'avantage sur les précédentes de bénéficier d'une technique récente d'investigation directe des solides : la microscopie électronique à balayage. Il en résulte des données très précieuses sur la morphologie des produits traités, aux différents stades de la réaction de réduction, ou même après un commencement d'attaque chimique.

Le plan est donc le suivant :

1 - Méthode à contre-courant (M.C.C.)

Les produits de départ sont réduits à contre-courant de gaz réducteurs. Les gaz oxydés sont analysés en continu et le degré d'oxydation des solides obtenus est déterminé chimiquement.

2 - Méthode discontinue (M.D.)

L'échantillon à réduire est balayé par une grande quantité de gaz, de composition constante au cours d'une expérience ; au bout d'un laps de temps donné, variable d'une expérience à l'autre, le produit obtenu est trempé et l'analyse chimique détermine son degré d'oxydation et sa teneur en carbone.

3 - Méthode continue (M.C.)

L'oxyde est placé dans une thermobalance parcourue par le mélange gazeux réducteur dans des conditions expérimentales où le dépôt de carbone est nul ou négligeable. La variation de masse est enregistrée en fonction du temps.

Chapitre Un

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre Un

BIBLIOGRAPHIE

1.1 - Généralités

Les recherches entreprises dans le domaine de la réduction des oxydes de fer peuvent être classées en deux catégories :

1. Etudes fondamentales de la cinétique de réduction des oxydes purs
2. Etudes pratiques ou appliquées de la réduction des minerais, agglomérés ou boulettes.

Ces recherches ont pour but de comprendre et améliorer le fonctionnement des appareils industriels de réduction comme le haut fourneau.

Dans ces études, les produits de départ, les méthodes, les conditions expérimentales et les interprétations sont très différentes. Ceci rend très difficile la comparaison entre ces recherches.

1.1.1 - Historique

Le voyage de l'homme à travers les temps historiques a été accompagné, à partir d'une certaine époque, de ce vieux et utile métal qu'est le fer.

Les berceaux des anciennes civilisations connaissaient le fer "Céleste" — ou météorique — depuis 6000 ans. Mais, la naissance de la métallurgie du fer se situe probablement entre 1700 et 1500 av. J.C. quelque part dans la région du Caucase sud, entre la Mer Noire et la Mer Caspienne. Ce seraient les tribus de CHALYBES qui auraient

donné aux HITTITES l'art de produire et de travailler le fer (22).

Les contacts, souvent brutaux, entre l'empire Hittite et les autres peuples de l'antiquité provoquèrent la dissémination de la technique de l'extraction et de l'usage du fer. C'est ainsi que l'EGYPTE a connu la technique d'élaboration du fer vers 1100 ans av. J.C., presque à la même époque que les Doriens (22).

Deux voies ont permis à la métallurgie de gagner l'Europe Occidentale :

1. La voie continentale, le tour de la Mer Noire, la vallée du Danubé, chez les Doriens. C'est ensuite que cette technique fut connue par les populations de l'Europe Centrale, les Etrusques, les Celtes, les Ibères et enfin les habitants des îles britanniques.
2. La voie de la Méditerranée, grâce aux colons grecs aux environs de l'an 800 av. J.C.

Il semble que le haut fourneau soit né en Allemagne vers 1350. Le charbon commence à remplacer le bois dès 1618, grâce à D. DUDLEY. C'est en 1713 que DARBY substitue le coke au charbon. Puis l'art de l'extraction du fer se développe et devient une industrie basée sur la technologie et commence à s'appuyer sur le progrès scientifique.

C'est au 19ème siècle que M.H. DEBRAY (23) et H. STE CLAIRE DEVILLE (24) s'intéressent à la réduction des oxydes de fer. Puis BELL, BOUDOUARD, WUST, CHAUDRON, WIBERG, SCHENCH, UDY et LORIG et des centaines de chercheurs fournissent un travail énorme, dont l'industrie métallurgique a su largement bénéficier.

Cependant, sur le conseil donné il y a plus de soixante ans par Henry LE CHATELIER (25), on fera toujours des recherches utiles en s'adressant aux problèmes qui paraissent les mieux connus. Ce conseil garde toujours sa valeur et nous encourage à aborder ce travail, compte tenu d'autre part de l'apparition de techniques nouvelles.

1.1.2 - Facteurs intervenant dans la réduction des oxydes de fer

D'après (1 à 5, 13, 26 à 40) il semble que la réduction des oxydes de fer soit influencée par les propriétés suivantes propres au solide :

- a. la composition chimique et minéralogique (26, 27)
- b. les impuretés, en nature et quantité (28)
- c. la granulométrie (29) et la forme géométrique
- d. la surface spécifique, la porosité et la répartition du volume poreux en fonction de la taille des pores (30 à 33)
- e. le conditionnement (34, 35) (traitement thermique préalable, vitesse de chauffage et refroidissement, atmosphère utilisée... etc.)
- f. la structure (36) (texture, changement allotropique... etc.).

Il est certain que la réduction des oxydes est influencée par les conditions opératoires comme par exemple les suivantes :

- a. le dispositif expérimental (37)
- b. la vitesse du gaz réducteur (12)
- c. la nature du gaz diluant et leur pureté (38)
- d. la température (1, 2, 3)
- e. la pression (35, 39, 40).

Dans ces conditions, avec autant de paramètres, les résultats obtenus par les différents auteurs sont presque spécifiques de chaque cas.

De nombreuses études théoriques et pratiques (41 à 47) ont proposé un certain nombre de formules mathématiques et de mécanismes du processus de réduction, mais aucune de ces formules et aucun de ces mécanismes n'ont un caractère universel. Ils peuvent s'appliquer à un oxyde donné dans un domaine de température plus ou moins défini et avec un gaz réducteur déterminé dans des conditions opératoires bien précises. Aucune de ces formules ne tient compte, à notre connaissance, de tous les facteurs qui influencent le processus de réduction.

1.1.3 - Oxydes de départ

Les essais de réduction ont été effectués sur des produits purs sur des minerais et des agglomérés. Les oxydes purs utilisés sont Fe_2O_3 , Fe_3O_4 et Fe_{1-x}O . Les minerais utilisés sont des minerais d'hématite, magnétite, limonite et plus rarement la sidérite et la pyrite. Ces minerais reçoivent souvent, en vue d'utilisation industrielle, un traitement d'agglomération sur grilles ou en boulettes. Ces oxydes purs,

minerais, agglomérés, boulettes ont des caractères physiques et chimiques très différents.

1.1.4 - Méthodes expérimentales

Elles peuvent être classées, d'après le mouvement relatif des oxydes à réduire et du gaz réducteur, en quatre groupes :

- 1 - Méthodes en lit fixe (échantillon en morceau unique ou en lit)
- 2 - Méthodes en lit agité (37)
- 3 - Méthode à contre-courant (51)
- 4 - Méthode en lit fluidisé (52)

La réduction peut être suivie par :

- 1 - Analyses des gaz oxydés (21)
 - 2 - Absorption des gaz oxydés (12)
 - 3 - Analyse chimique des solides (21)
 - 4 - Analyse gravimétrique (48)
 - 5 - Analyse radiocristallographique
 - 6 - Analyse thermique différentielle (56)
 - 7 - Mesures magnétiques (54)
 - 8 - Mesures calorimétriques (53)
 - 9 - Examen métallographique (55)
 - 10- Examen au microscope électronique ou microscope électronique à balayage
- ... etc...

1.1.5 - Nature du gaz réducteur

La plupart des chercheurs ont réduit les oxydes de fer par H_2 . Peu d'études ont été faites sur la réduction par CO et très peu par des mélanges CO + H_2 .

Des mélanges H_2 ou CO + N_2 ou He ou A ont été employés. Le gaz naturel (57) et les produits pétroliers (58) craqués ou non, le gaz de cokerie, le charbon, le goudron... etc., ont été utilisés dans des essais industriels (4), semi-industriels, ou de laboratoire.

1.1.6 - Vitesse du gaz réducteur

C'est un facteur qui influence dans une large mesure la cinétique de réduction par suite de la formation d'une couche gazeuse, adhérente à la surface du solide, à travers laquelle les échanges avec la phase gazeuse se font par diffusion (on l'appelle souvent "couche limite"). C'est WOODS (59) qui fut un des premiers à attirer l'attention sur ce facteur.

Il a été observé dans ce travail (figures 3 et 33) et aussi par plusieurs auteurs (12, 55) que la vitesse de réduction progresse très vite en fonction de la vitesse du gaz réducteur jusqu'à une vitesse critique au-delà de laquelle la réduction progresse très lentement. La valeur de cette vitesse critique diffère d'une étude à l'autre. Elle est certainement fonction de la nature physique et chimique de l'échantillon à réduire, du gaz réducteur et du dispositif expérimental.

1.2 - Réduction par l'hydrogène

1.2.1 - Généralités

La réduction de l'hématite en fer par H_2 est une réaction endothermique. De plus, le fer produit par la réduction à des températures $\approx 400^\circ C$ est pyrophorique. Ces deux raisons essentielles ont limité l'application industrielle de H_2 . Par contre, ce gaz est utilisé couramment dans les essais de laboratoire.

1.2.2 - Mécanisme ou processus régulateur de réduction

Les variétés de produits de départ, de méthodes et conditions expérimentales (cf. § 1.1.2 - 1.1.6) font en sorte que plusieurs auteurs ont adopté différents mécanismes, mais aucun d'entre eux ne peut être considéré comme universel, ni même valable dans une large gamme de température ou du degré d'avancement. De plus, il a fallu définir le ou les processus régulateurs pour chaque étape de la réduction $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$; $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{1-x}O$ et $Fe_{0,95}O \rightarrow Fe$.

Or, d'autres facteurs interviennent dans le processus de réduction, par exemple la wüstite formée à partir de Fe_3O_4 (12) est plus compacte que celle produite à partir de Fe_2O_3 . Un autre facteur est l'état de cristallisation du fer produit au cours de la réduction de Fe_3O_4 ou $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$.

Les différents auteurs sont rarement d'accord sur le mécanisme à adopter pour chaque étape de réduction. Cependant on peut les classer dans les groupes suivants :

- A - Réduction en régime chimique
- B - Réduction en régime de diffusion :
 - a - Diffusion en régime de FICK
 - b - Diffusion en régime de KNUDSEN
 - c - Diffusion à travers la couche limite
 - d - Diffusion à l'état solide (diffusion des cations de fer ou des anions d'oxygène)
- C - Réduction en régime mixte : c'est le cas que l'on rencontre le plus souvent (par exemple : régime chimique et diffusionnel)

1.2.2.1 - Raisons de ces différents mécanismes

Il est généralement admis que le processus global se décompose selon les étapes suivantes (60) :

- A - Diffusion du gaz réducteur au sein du courant gazeux vers la surface de l'échantillon à travers la couche limite
- B - Diffusion intergranulaire du gaz réducteur depuis la surface de l'échantillon à travers sa masse
- C - Diffusion du gaz réducteur dans les pores à travers la couche de métal (ou d'oxyde inférieur). On est en régime de FICK ou de KNUDSEN selon que le libre parcours moyen des molécules est, respectivement, petit ou non devant les dimensions des pores
- D - Adsorption du gaz réducteur sur les sites actifs de l'oxyde
- E - Réaction chimique à l'interface métal-oxyde

Viennent ensuite 4 étapes F, G, H, I symétriques des précédentes D, C, B, A (dans l'ordre) au cours desquelles le gaz oxydé suit

le chemin inverse du gaz réducteur et regagne le courant gazeux.

Ce schéma n'est pas immuable, la suite le montrera. Mais, il suffit à faire comprendre que les conditions expérimentales, variables d'un auteur à l'autre, en favorisant telle ou telle étape, ont conduit ces auteurs à des conclusions différentes. De plus, si c'est bien l'étape la plus lente qui régit la vitesse globale, il peut cependant arriver que deux ou plusieurs étapes aient des vitesses du même ordre de grandeur, il en résulte alors un régime mixte.

H.W. St CLAIR (41) a essayé de mettre toutes ces étapes en équation par analogie avec un circuit électrique contenant plusieurs résistances en parallèle :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_r} + \frac{1}{\lambda_g} + \frac{1}{\lambda_s} + \frac{1}{\lambda_f} \quad (1)$$

avec

λ = conductivité totale ou vitesse de réduction
 λ_r = " partielle ou vitesse de la réaction chimique à l'interface
 λ_g = conductivité partielle ou vitesse de la diffusion dans le gaz
 λ_s = " " " de la diffusion à travers la couche d'oxyde réduit
 λ_f = conductivité partielle ou vitesse apparente due à un approvisionnement de gaz insuffisant

1.2.2.2 - Influence des conditions expérimentales

Il n'est pas question de les détailler ici. Deux facteurs seront choisis parmi les principaux ; à titre d'illustration de ce qui précède : la température et la porosité de l'échantillon.

A. L'influence de la température a été discutée par de nombreux auteurs. Le point de vue de E. WICKE (62), G. HOYNANT et L. BONNETAIN (61) et P. BARRET (114) est le suivant :

la réaction chimique a, généralement, une énergie d'activation plus grande que la diffusion gazeuse. Celle-ci, d'autre part, est plus activée dans les pores que dans la couche limite.

Il en résulte que les étapes E, puis B, C, G ou H, ensuite A ou I se succèdent, dans l'ordre, dans la gamme des températures croissantes (avec des régimes mixtes intermédiaires). Cette façon de voir se trouvera affirmée en détail dans le mémoire récent de DUTILLOY, GHOSH et RIST (3).

B. La porosité de l'échantillon joue un rôle déterminant. Dans une poudre elle intervient doublement : entre les grains et à l'intérieur de ceux-ci. Elle conditionne donc les étapes B, C, G et H. Cependant, on se contente souvent d'englober ces différents aspects sous le terme unique de porosité.

Assez peu d'auteurs ont, comme BOGDANDY (31) par exemple, cherché à faire de la porosité un paramètre réglable. La plupart travaillent sur des échantillons choisis pour des raisons de commodité ou de simulation de matériaux industriels.

Or la porosité dépend en premier lieu du produit de départ : de sa nature chimique (en particulier sa pureté) et de sa texture, liées elles-mêmes aux traitements antérieurs, et en second lieu des conditions opératoires : température, vitesse de réduction... etc.

En particulier, il arrive parfois, surtout à température élevée, que la couche de fer formée soit assez compacte et adhérente pour protéger la wüstite sous-jacente. La réduction ne peut se poursuivre alors que par diffusion dans l'état solide ; d'où un ralentissement et une augmentation notable de l'énergie d'activation.

1.2.2.3 - Mise en équation des courbes cinétiques

Certains auteurs ont fait une analyse mathématique de leurs résultats expérimentaux, mais ceci se discute à la lumière du passage suivant emprunté à DUTILLOY, GHOSH et RIST (3) "Dans l'état actuel de nos connaissances, seule une loi cinétique expérimentale est accessible. La forme analytique de cette loi, obtenue par tâtonnements, rend compte des variations mesurées de la vitesse de réaction. Elle peut, en général,

correspondre à plusieurs mécanismes entre lesquels il n'est pas possible de choisir, faute de pouvoir déterminer à priori pour chacun d'eux la valeur numérique théorique des constantes".

Les propos de DELMON (37) corroborent également ce point de vue.

1.2.2.4 - Réduction en régime chimique

DOBOVISEK et KOUROUSIC (56), étudiant la réduction de Fe_2O_3 pulvérulent par H_2 , admettent un mécanisme autocatalytique entre 290 et 360°C avec une énergie d'activation de 33 K.cal.mole⁻¹. Cependant, ce régime est habituellement caractérisé par une période d'induction qu'ils n'observent pas.

MOSKVICHEVA et CHUFAROV (63) concluent en faveur d'une réduction autocatalytique de Fe_3O_4 en dessous de 400°C, car ils notent un ralentissement dans la vitesse de réduction de Fe_2O_3 aux environs de 11 %, ce qui correspond à la transformation complète de l'hématite et, par conséquent, au début de la réduction de la magnétite.

Opérant en lit fluidisé, LLOYD et AMUNDSON (64) aboutissent à un résultat similaire. Mais de plus, grâce à une trempe efficace, ils obtiennent des traces de wüstite en dessous de 570°C. Par la même technique, DALLA LANA et AMUNDSON (40) trouvent entre 450 et 600°C, une énergie d'activation qui évolue en fonction du temps de 19,5 à 9,8 K.cal.mole⁻¹. Selon eux il s'agit d'un régime variable, d'abord chimique puis diffusionnel, avec une étape de transition.

KHOMYAKOV et al. (53) emploient une méthode calorimétrique de 300 à 400°C. Ils obtiennent une réduction autocatalytique avec période d'induction variable avec la température. De même JHA et HOCKINGS (65) observent, en réduisant un monocristal d'hématite par H_2 , une période d'incubation fonction de la face cristalline choisie et de la température.

Après divers précurseurs (66, 67), c'est surtout Mc KEWAN (44) qui valorise l'idée de réaction interfaciale où la vitesse est proportionnelle à la surface de séparation métal-oxyde (Loi de MAMPEL). Il donne :

$$r_0 d_0 \left[1 - (1-R)^{1/3} \right] = kt \quad (2)$$

avec

r_0 = rayon initial d'une sphère d'oxyde de densité initiale d_0

R = degré de réduction

k = constante de dimensions $ML^{-2} T^{-1}$

t = temps en minutes.

Ses arguments sont les suivants :

1. Entre 0,03 et 0,97 bars la vitesse augmente linéairement avec la pression d'hydrogène puis devient constante de 3 à 40 bars. Mc KEWAN admet un équilibre d'adsorption, d'où saturation des sites actifs à haute pression.

2. Les couches de fer, de wüstite et de magnétite sont poreuses.

3. L'énergie d'activation varie entre 12,5 et 15,3 K.cal. mole⁻¹, ordre de grandeur qu'il tient pour représentatif de la réaction chimique.

Cependant, plusieurs auteurs (13, 68, 80) considèrent que la formule de Mc KEWAN ne s'applique qu'aux premiers instants de la réduction, tandis que d'autres comme WARNER (69) et SETH et ROSS (45) discutent son interprétation (cf. § 1.2.2.5 et 1.2.2.6). Et lui-même récemment (70) admet que l'écoulement gazeux (diffusion) joue un rôle.

On peut conclure que le régime chimique est établi dans les cas suivants :

- a. réduction à basse température de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 , quelquefois de Fe_3O_4 en $Fe_{1-x}O$ et très rarement de $Fe_{1-x}O$ en Fe (36, 56, 64).
- b. premiers instants de la réduction à température plus élevée (40, 71).

1.2.2.5 - Réduction en régime mixte

WARNER (69) obtient des résultats expérimentaux comparables à ceux de Mc KEWAN mais par des examens micrographiques prouve qu'il s'agit d'un régime mixte avec diffusion dans les pores de la couche

de fer (compte tenu aussi de l'influence de diluants du gaz réducteur).

SETH et ROSS (45) développent pour ce mécanisme mixte la formule suivante :

$$\frac{A}{r_o^2} \cdot t = \frac{B}{r_o} \left[1 - (1-R)^{1/3} \right] + \left[\frac{1}{2} - \frac{R}{3} - \frac{(1-R)^{2/3}}{2} \right] \quad (3)$$

avec

$$A = \frac{K_d}{d_o} (C_o - C_{eq}) \text{ et } B = \frac{K_d}{K_p}$$

K_d : constante de dimensions $ML^{-1} T^{-1} \text{ conc.}$

K_p : " " $ML^{-2} T^{-1} \text{ conc.}$

C_o : concentration du gaz réducteur

C_{eq} : " " " " à l'équilibre thermodynamique

r_o , d_o et t ont la même signification que plus haut.

Dans cette expression le premier terme du second membre traduit la part attribuée à la réaction chimique et le deuxième représente la diffusion. SETH et ROSS (45) obtiennent ainsi une représentation satisfaisante de leurs résultats expérimentaux. Cependant, il semble que les constantes A et B dépendent du degré d'avancement de la réduction. Le régime chimique serait en première approximation le processus régulateur au début puis la diffusion prendrait une importance croissante.

On peut faire trois reproches à cette théorie :

- la fin de la réduction n'y satisfait pas (de 80 à 100 % d'avancement)
- le choix des valeurs A et B n'est pas rigoureux
- le domaine d'application a été limité à des expériences comprises entre 750 et 1160°C.

1.2.2.6 - Réduction en régime de diffusion

Plan : 1 - Diffusion dans les pores

- régime de FICK
- régime de KNUDSEN

2 - Diffusion dans la couche limite

3 - Diffusion à l'état solide

1.2.2.6.1 - Diffusion dans les pores

Pour KAWASAKI et al. (46) ce cas se rencontre pour des boulettes d'hématite réduites par H_2 ou CO entre 700 et 1200°C, mais l'achèvement de la réduction serait conditionné par la diffusion des ions fer.

Von BOGDANDY et JANKE (72) et UDY et LORIG (73) partagent ce point de vue pour le début, s'agissant cette fois de mélanges H_2-H_2O de 600 à 900°C. SCHENCK et al. (38) se rangent aussi dans cette catégorie : selon la taille des pores, comprise entre 2.10^3 et 10^5 Å on est en régime de KNUDSEN ou de FICK.

En moyenne tous ces auteurs opèrent à températures plus élevées que les précédents.

1.2.2.6.2 - Diffusion à travers la couche limite

Assez peu d'auteurs l'admettent pour processus régulateur. THEMELIS et GAUVIN (29) opèrent en lit fluidisé avec des particules fines d'hématite (de 5 à 102 μ) entre 400 et 1000°C. Ils donnent une énergie d'activation de 15 K.cal.mole⁻¹ entre 500 et 600°C. Cette valeur diminue entre 600 et 700°C, puis passe par un minimum aux environs de 900°C. Etant donné la complexité du système, ils admettent une valeur moyenne de 4,2 K.cal.mole⁻¹ pour tout l'intervalle de 400 à 1000°C. Cependant, il semble que cette valeur est bien adaptée entre 800 et 1100°C seulement.

Von BOGDANDY et JANKE (72) ont réduit des sphères de Fe_2O_3 poreux. Ils ont montré que, de 600 à 900°C, la vitesse de diffusion des gaz oxydés dans les pores, depuis le front réactionnel jusque dans le courant gazeux, conditionne la vitesse globale.

L'incrément de température de la vitesse de réduction correspond au coefficient de diffusion du gaz ($T^{1,78}$) soit une énergie d'activation de 3,2 K.cal.Mole⁻¹. QUETS et al. (49) ont un résultat similaire.

Une valeur de l'énergie d'activation de l'ordre de 4,2 ou de

3,2 K.Cal.Mole⁻¹ correspond à un régime mixte de diffusion dans les pores et la couche limite (72) ou à un régime de diffusion à travers la couche limite.

1.2.2.6.3 - Diffusion à l'état solide

RIECKE et al. (36) réduisent Fe_{0,95}O par H₂-H₂O ou CO-CO₂ de 700 à 1000°C et produisent une couche de fer compacte. Ils indiquent E = 57 et 62 K.Cal.Mole⁻¹ pour la réduction de la wüstite en fer α et fer γ (respectivement) et concluent que le processus régulateur est la diffusion de l'oxygène à travers le fer. Par contre, quand le fer est poreux, ils estiment que l'acte chimique (à l'interface oxyde-métal) est régulateur.

VORONTSOV (74) établit que, dans certaines conditions, la diffusion de l'oxygène l'emporte sur celle du fer.

HOAR (75), HIMMEL et al. (76), EDSTROM et BITSIANES (77) font intervenir la diffusion des cations dans la wüstite aux premiers instants de sa réduction jusqu'à la formation et la croissance de germes.

Mais si la couche métallique formée est compacte, c'est l'anion oxygène qui, seul, peut faire poursuivre la réduction (sauf cas particuliers sans rapport avec le présent travail). Voir par exemple ARKHAROV et al. (83) là-dessus.

1.2.3 - Influence du diamètre des particules

D'après SETH et ROSS (45) le temps nécessaire pour réduire une particule sphérique de rayon r₀ est donné par

$$t = \frac{r_o d_o}{K_p (C_o - C_{eq})} \left[1 - (1-R)^{1/3} \right] \quad (4) \text{ en régime chimique}$$

$$t = \frac{r_o^2 d_o}{K_d (C_o - C_{eq})} \left[\frac{1}{2} - \frac{R}{3} - \frac{(1-R)^{2/3}}{2} \right] \quad (5) \text{ en régime de diffusion}$$

Les droites $\log t = f(\log r_0)$ ont des pentes égales à 1 ou à 2 dans le premier ou le second cas. D'où un argument en faveur de tel ou tel mécanisme.

1.2.4 - Influence d'un gaz inerte

Mc KEWAN (48) dilue l'hydrogène par de l'azote et trouve que la vitesse est proportionnelle à P_{H_2} (0,03 à 0,97 atmos.). Il en déduit que la réaction est du premier ordre et que le mécanisme fait intervenir la chimisorption.

WARNER (69), opérant avec une pression variable d'hydrogène pur, entre 0,1 et 1 bar également, n'observe pas une telle linéarité. Il estime que la dilution par l'azote masque l'effet réel de l'hydrogène en modifiant la diffusivité des molécules. Selon lui, la loi du premier ordre n'est qu'apparente ; il s'agirait en fait d'un régime de diffusion, au moins en partie (cf. § 1.2.2.5).

DALLA LANA et al. (40), KAWASAKI et al. (46) attribuent peu d'influence à la dilution et même à une légère variation de pression.

Ces divergences d'appréciation reflètent certainement les différences considérables des conditions expérimentales, déjà mentionnées

1.2.5 - Influence de la température

La valeur de l'énergie ou l'enthalpie d'activation est très différente d'un auteur à l'autre. Le tableau I montre combien cette valeur peut être fonction des produits de départ, des conditions et méthodes expérimentales.

TABLEAU I

Auteurs	Réf.	Méthode expérimentale	Produit de départ	Température de traitement préalable °C	Gaz réducteur	Energie ou enthalpie d'activation en K Cal/Mole
Mc KEWAN	48	ATG	Fe ₂ O ₃ nat.	1370	H ₂ - N ₂	(400- 550°C)= <u>14,2</u> (550-1050°C)= <u>15,3</u>
SMITH et al.	78	"	" "	"	H ₂	(760-1120°C)= <u>11,2</u>
SUBET et al.	79	"	Fe ₂ O ₃ + CaO	1300	H ₂	(550- 650°C)= <u>15,4</u> (650-1000°C)= <u>7,65</u>
QUETS et al.	49	"	Fe ₃ O ₄	1100	H ₂	(400- 550°C)= <u>14,7</u> (600- 900°C)= <u>3,2</u>
GRAY et al.	80	"	Fe ₂ O ₃ nat. et art.	1370	H ₂	T < 575°C ≈ <u>12</u> T > 575°C ≈ <u>9</u> T < 575°C ≈ <u>23</u> T > 575°C = <u>11,7</u>
EDMISTON	81	"	Fe O, ₉₄₇₀	950	H ₂ - H ₂ O	850- 950 = <u>27</u>
DALLA IANA et al.	40	lit fluidisé	Fe ₂ O ₃	1100	H ₂	(460- 650°C), R _D *=19,5 R _{diff} **= <u>12,3</u> <u>9,8</u>
THEMELIS et al.	29	"	"	800	H ₂	(500- 600°C)= <u>15</u> (600-1000°C) ≈ <u>4</u>
DOBOVISEK et al.	56	lit fixe	Fe ₂ O ₃	-	H ₂	(260- 360°C)= <u>33</u>
AURY	82	"	Aggloméré lorrain	-	H ₂	(875-1000°C)= <u>25</u>
		"	"	48h à 1000	H ₂	(875-1000°C)= <u>14</u>
RIECKE et al.	36	ATG	Fe O, ₉₅₀	850 à 900	H ₂ - H ₂ O	(700- 906°C)= <u>57</u> (906-1000°C)= <u>62</u>
NEUSCHUTZ et al.	50	"	Fe 1 - x O	-	H ₂	(830-1270°C)= <u>46</u> (830-1270°C)= <u>15</u> ***

* monocristaux suédois ** R_D = début de la réduction, R_{diff} = à différentes étapes de réduction
 *** dans certaines conditions.

On peut noter que l'énergie d'activation est fonction des facteurs suivants :

- 1 - Température (49, 79, 80)
- 2 - Degré de réduction (40)
- 3 - Composition chimique et impuretés (80, 40, 50)
- 4 - Stade de réduction (56, 40, 49, 48)
- 5 - Traitement préalable (82)
- 6 - Variété allotropique (36)
- 7 - Conditions opératoires (50).

1.3 - Réduction par l'oxyde de carbone

1.3.1 - Généralités

L'origine de la différence avec la réduction par H_2 réside dans les points suivants :

- a. Décomposition de CO et carburation du fer
- b. Caractéristiques particulières de la couche métallique
- c. Propriétés physiques de CO et CO_2
- d. Equilibre thermodynamique.

1.3.2 - Caractéristiques de la réduction par CO

WIBERG (85) considère le cas d'une couche de fer compacte ou peu poreuse ; l'hydrogène est arrêté ou ralenti tandis que le carbone peut diffuser dans la couche d'austénite puis, réagissant à l'interface, provoque l'éclatement de la couche métallique par accumulation des gaz ainsi produits (la pression peut atteindre 40 bars à $1000^\circ C$). Ceci est confirmé par les observations métallographiques d'EDSTROM (12). De même, WALKER et CARPENTER notent des fissures (86).

RIECKE et al. (36) reprennent ce point de vue ; ils notent que le fer est compact seulement si l'activité du carbone dans la phase gazeuse est assez faible et inférieure à une valeur limite. D'autre part, ils estiment que la pression de gaz nécessaire pour faire éclater une couche de fer de 6 μ est de l'ordre de 15 bars à 1000°C.

1.4 - Réduction par des mélanges CO + H₂

1.4.1 - Généralités

Les phénomènes sont naturellement beaucoup plus complexes que dans la réduction par un seul gaz. Les études antérieures sont donc peu nombreuses et ont été entreprises quelquefois dans un seul but technique.

1.4.2 - Etude comparative de la réduction par CO et par H₂

Selon WIBERG (85) la réduction par H₂ est plus rapide jusqu'à 75 % d'avancement environ, puis CO l'emporte par suite de l'éclatement de la couche de fer.

DOBOVISEK et KOROUSIC (56), réduisant l'hématite en dessous de 570°C par CO et par H₂, trouvent qu'il s'agit d'un phénomène autocatalytique et situent à 460°C le maximum de décomposition de CO.

La vitesse supérieure d'action de l'hydrogène est interprétée par KUZNETSOV (87) selon une réaction en chaîne :



Ce mécanisme n'est pas valable pour CO à cause des carbures.

Par contre RUDENKO et ROSTOVTSEV (88) attribuent le phénomène à une plus grande diffusivité de l'hydrogène.

De nombreux autres auteurs, opérant dans des conditions expérimentales diverses, sont tous d'avis que la réduction est plus rapide avec l'hydrogène. Le tableau suivant donne, dans les conditions

expérimentales de chaque auteur, le rapport ρ des vitesses de réduction par H_2 et par CO.

Tableau II

Auteurs	Ref.	Température °C	Produit de départ	$\rho = v_{H_2} / v_{CO}$
KAWASAKI et al.	46	700-1200	Hématite en boulettes	5
SMITH & McKEWAN	78	760-1120	" " "	7 à 10
RIECKE & BOHNENKAMP	89	800-1100	Wüstite en plaquettes	20
SCHENCK et al.	38	900	Hématite en boulettes	1,5 à 2,5
KENNEDY et al.	13	900	Minerai néo-zélandais	4
" "	"	1200	" " "	8
TENENBAUM et	35	600-800	Limonite deshydratée	4 sous 1 bar
JOSEPH	39	" "	" "	5 sous 2 bars
ULRICH et al.	90	800-1100	Magnétite $\rightarrow$ wüstite	40 à 45
LU et BITSIANES	91	900	Hématite en monocristaux	8
EDSTROM	12		" "	10 à 20
"	"		Magnétite en monocristaux	30

Par contre, à basse température, de l'ordre de 300°C, l'oxyde de carbone est un réducteur plus rapide (88, 92) avantagé qu'il est par l'aspect thermodynamique.

1.5 - Réaction de BOUDOUARD

Cette réaction se produit concurremment avec la réduction si l'on est dans les conditions expérimentales convenables : température moyenne (250 à 900°C), présence d'un catalyseur (Fe, Co, Ni surtout). Mais de plus quand on utilise des mélanges CO + H₂ le phénomène est accentué par l'hydrogène lui-même, comme le montrent HAAS et al. (84). Ces auteurs considèrent que l'hydrogène agit en régénérant les centres actifs du fer en le décarburant.

1.6 - Réduction par des mélanges CO + H₂

Ces mélanges peuvent être caractérisés par le titre en hydrogène $n = \frac{H_2}{H_2 + CO}$ soit ρ_n le rapport des vitesses de réduction par le mélange n et par CO.

Dès 1928, MAYER (93) observe que CO joue un rôle mineur comparé à H₂ et rappelle la théorie de WUST (94) selon qui CO régénère surtout H₂ par action sur H₂O.

STALHANE et MALMBERG (67) confirment ce mémoire et trouvent que le pouvoir réducteur du mélange augmente proportionnellement à la teneur en H₂ jusqu'à n = 0,2, moins vite ensuite.

SCHENCK et al. (38) se placent au degré d'avancement 0,95. A 900°C avec des boulettes d'hématite ils donnent :

$$\rho_{0,25} = 1,2 \quad ; \quad \rho_{0,5} = 1,33 \quad \text{et} \quad \rho_1 = 2.$$

WIBERG (95), de son côté, observe un maximum dans la variation de ρ_n avec n. De même, KURZINA et FILIPOV (96) annoncent un maximum pour n = 0,75.

OSTRIK et ROSTOVTSEV (97) font varier n moins largement et trouvent $\rho_{0,04} = 1,46$ et $\rho_{0,25} = 1,80$ avec des mélanges CO + H₂ + N₂ à 800°C.

Pour Von BOGDANDY (108), ρ_n augmente vite pour n compris entre 0 et 0,5 puis lentement, s'agissant de boulettes d'hématite.

SHKODIN (30) traite à 800°C deux agglomérés de tailles de pores

différentes : plus ou moins de 150 Å. L'accélération due à H_2 est proportionnelle à n et plus importante dans le second cas.

SMITH et Mc KEWAN (78) opèrent de 760 à 1120°C sur boulettes d'hématite. Si ρ_1 est de l'ordre de 7 à 10, par contre ρ_n reste inférieur à la moyenne pondérée pour n compris entre 0 et 1. (ce qui est contraire à toutes les autres observations). Selon eux, CO inhiberait la réduction par H_2 . Cependant, on peut faire observer que leur nacelle est en nickel qui catalyse la réaction de BOUDOUARD. A cette température il est fort possible que cette réaction parasite ait faussé l'expérience : le degré d'oxydation moyen du gaz se trouve augmenté donc, d'une part le métal se carbure moins, d'autre part la réduction est ralentie.

Enfin KOHL et MARINCEK (98) emploient de leur côté des plaquettes de wüstite et concluent que de 950 à 1200°C, ρ_n augmente régulièrement avec n .

En conclusion, il apparaît que, dans la plupart des cas, ρ_n augmente assez vite pour n compris entre 0 et 0,5. Mais entre 0,5 et 1, ρ_n croît lentement et se stabilise, décroît même quelquefois.

Ceci tient au fait que H_2 accentue la réaction de BOUDOUARD qui, produisant du carbone, conduit à l'éclatement du fer (cf. § 1.3.2) selon le mécanisme décrit par WIBERG (95) et RIECKE et al. (36). La présence simultanée des deux gaz, dont les possibilités réductrices s'ajoutent selon ce processus particulier, conduit donc à une vitesse de réduction supérieure à la moyenne pondérée de vitesses de réduction par chaque gaz pur.

1.7 - Réduction par d'autres gaz

En vue d'un processus de réduction directe, d'autres matières hydrocarbonées ont été envisagées : méthane, gaz naturel, gaz de ville, gaz de cokerie, naphte, .. etc...

EZZ et al. (58) ont réduit le minerai d'Assouan par le naphte entre 500 et 900°C et prouvé que la vitesse de réduction, la quantité d'hydrogène et d'hydrocarbures insaturés augmentent avec le débit de

naphte.

DOMSA et SPAICHER (99) avec le méthane obtiennent une éponge de fer selon diverses variantes technologiques.

TRIPSA et HATARASCU (100) emploient également le méthane, mais craqué, sur une installation de 2 tonnes/jour consommant 750 m^3 de méthane par tonne de fer.

1.8 - Injection de combustibles auxiliaires au Haut-Fourneau

C'est une idée qui remonte à 1831, mais les premiers essais furent (6)

- pétrole à Pompey en 1950
- gaz naturel au Texas en 1953
- " " à Petrovski en 1957.

Ensuite viennent des essais avec du charbon pulvérisé, du fuel, du goudron, du gaz de cokerie un peu partout dans le monde.

Les résultats sont intéressants, mais il apparaît clairement que la proportion de coke remplaçable plafonne aux environs de 10 à 15 %.

Des études théoriques et pratiques (101-105) ont donc été entreprises pour déterminer les conditions optimales et les avantages de l'injection de combustibles auxiliaires.

La teneur en hydrogène du gaz des étalages est voisine de 2 % et passe à 4 - 5 % avec 60 Kg de fuel/tonne de fonte. Mais la teneur en hydrogène du gaz de haut fourneau augmente en rapport avec :

- l'utilisation de techniques nouvelles
(enrichissement du vent en oxygène, précraquage du fuel avant injection, augmentation de la température du vent⁴, automatisation... etc.)
- une meilleure connaissance du comportement dynamique du haut fourneau
- le manque de charbon à coke (106)
- l'augmentation de la production de fonte.

Des teneurs en hydrogène de 8 à 10 % sont courantes actuellement. Mais il faut s'attendre à une augmentation dans un proche avenir, bien

que cela pose certains problèmes, d'ailleurs en cours d'étude. Selon DANCOISNE et MICHARD (4) "Lorsqu'on pousse l'injection au-delà d'un seuil critique, plus ou moins défini, il y a dégradation des résultats métallurgiques et l'injection n'entraîne plus les avantages techniques que l'on était en droit d'attendre". Ils expliquent cela par une mauvaise combustion des produits injectés. Cependant, pour de faibles taux d'injection, ils démontrent que le taux de remplacement* du coke est supérieur à 1.

BORGNAT et al. (107) précisent qu'au-delà de 60 Kg de fuel/tonne de fonte, la combustion aux tuyères se dégrade et préconisent l'injection au bas de la cuve d'un gaz $\text{CO} + \text{H}_2$ provenant de la conversion oxydante d'hydrocarbures.

1.9 - Les trichites

Ce sont des filaments monocristallins de haute perfection (117). Elles peuvent être à l'état élémentaire (Fe, Ag, Sn, Hg, B.... etc.) ou combiné (Al_2O_3 , MgO, Cu_2O , NiS, SiC, B_4C , TiB_2 , Si_3N_4 , NaCl, KBr, KI,... etc.). De même, certains composés organiques (hydroquinone et hexachlorobenzène) ont été signalés (117).

Ces trichites peuvent être caractérisés par les propriétés suivantes :

1. Etat monocristallin obligatoire
2. Très faibles dimensions ($\emptyset < 50 \mu$)
3. Propriétés mécaniques voisines des valeurs théoriques (dues à l'absence des défauts de réseau, d'impuretés... etc.)
4. Conservation de l'état filamentaire jusqu'à la fusion ou la décomposition thermique.
5. Grande flexibilité.

Plusieurs théories ont été proposées sur le mode de croissance de trichites.

1. Mécanisme V.L.S.

C'est un mécanisme vapeur-liquide-solide qui repose sur l'hypothèse d'une gouttelette ou d'un film liquide où le whisker est so-

$$* \text{taux de remplacement du coke} = \frac{\text{nb de kg de coke économisé}}{\text{nb de kg de produit injecté}}$$

luble. Le liquide vient d'une impureté ou d'un additif voulu. L'espèce constituant le whisker se dissout dans le liquide depuis la phase gazeuse jusqu'à saturation ; alors le whisker apparaît.

2. Croissance à partir de l'état solide

C'est un mécanisme qui repose sur l'hypothèse que les trichites poussent spontanément ou sous l'action d'une contrainte sur un métal sans le passage par une phase intermédiaire. Ce mécanisme a été proposé par JOUTY (117). D'après lui, la cinétique de croissance dépend de la mobilité des lacunes.

3. Croissance à partir de la vapeur

Ce mécanisme repose sur l'hypothèse que la croissance des trichites se fait à partir d'une phase gazeuse. La vapeur s'adsorbe sur les surfaces parfaites du cristallite. Puis, il s'établit, par diffusion superficielle, une migration des atomes vers le sommet de ce cristal. Enfin, sur le sommet du cristal, ces atomes s'incorporent dans la structure du cristal. Cette théorie a été vérifiée par SEARS (120) pour la croissance de trichites de Hg.

4. Croissance par réduction

C'est le cas où un composé halogéné est d'abord sublimé, puis réduit par l'hydrogène (par exemple, la formation des trichites de fer à partir de FeCl_3) (117).

La formation des trichites de fer pendant la réduction de minerai de fer par CO a été observée par W. WENZEL et al. (121). Pour expliquer la formation des trichites de fer, ils évoquent les théories n° 1 et 3. De même, W. WENZEL et S. RAO CHATTY (119) remarquent la formation des trichites de SiO_2 pendant la concentration de minerais de fer.

Dans cette étude, des trichites de fer ont été observés pendant la réduction de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ en Fe à 950°C (§ 5.2.3.4 et photos n° 23 à 34).

Chapitre Deux

APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

2.1 - Généralités

2.1.1 - Méthodes employées

L'imbrication des deux réactions : réduction de l'oxyde de fer et dissociation de CO, fait que, à basse température, la seule analyse thermogravimétrique (Méthode continue MC) est incapable de rendre compte des deux phénomènes séparément. Du point de vue chimique, il est donc indispensable de retirer les échantillons à différents stades de réduction et de procéder à l'analyse du degré d'oxydation $y = \frac{\text{nb d'atome gramme d'oxygène}}{\text{nb d'atome gramme de fer}}$ et de la teneur en carbone déposé combiné ou non .

Cependant, cette méthode est longue et fastidieuse. De plus, elle conduit à une définition médiocre des courbes cinétiques du fait qu'elles sont tracées point par point avec chaque fois une erreur inévitable. De là résulte une difficulté à mettre ces courbes en équation et de les confronter avec un modèle ; de plus certains phénomènes de deuxième ordre, tels qu'un ralentissement passager ou un semi palier, sont impossibles à détecter.

Il a donc paru nécessaire de compléter la méthode discontinue (M.D.) par une série d'expériences suivies par analyse thermogravimétrique, dans des conditions expérimentales où le dépôt de carbone n'est pas à redouter. Ce sera la "méthode continue" (M.C.). Cette méthode permet de suivre la réduction d'oxydes combinés, tels que la fayalite ou l'hercynite par exemple. La méthode M.D. est gênée par la difficulté de mise en solution du fer provenant de leur réduction (7).

Enfin, la méthode à contre-courant permet de reproduire le

cours de la réduction dans une cuve de dimensions industrielles à condition de respecter certains paramètres expérimentaux (21).

2.1.2 - Produit de départ

2.1.2.1 - Hématite

C'est un produit commercial de la marque Merck pour analyse. Ses caractéristiques sont les suivantes.

A. Composition

Fe ₂ O ₃	min.	99,00 %	(Cl)	max.	0,01 %
(SO ₄)	max.	0,01 %	(N)	max.	0,005 %
(SiO ₂)	max.	0,005 %	(Pb)	max.	0,001 %
(Ni)	max.	0,001 %	(Mn)	max.	0,005 %
(Zn)	max.	0,005 %	(Ca)	max.	0,050 %
(Mg)	max.	0,03 %	matières insolubles dans HCl max. 0,01 %		
matières hydrosolubles max. 0,02 %					

B. Granulométrie

L'analyse granulométrique montre que 80 % des grains ont un diamètre compris entre 50 et 60 microns. Cependant, l'examen microscopique révèle que ces grains sont des agglomérats de grains beaucoup plus fins qui ont un diamètre de l'ordre de 2 μ .

C. Surface spécifique (B.E.T.)	=	0,51 m ² /gr
D. Densité réelle	=	5,16 gr/cm ³
E. Densité apparente	=	1,18 gr/cm ³
F. Porosité	=	77,1 %
G. Volume poreux	=	3,275 cm ³ /gr (figure 1)
H. Diamètre moyen des pores	=	1 x 10 ³ à 1 x 10 ⁴ Å (figure 2)

2.1.2.2 - Aggloméré de minerai de fer lorrain

L'aggloméré utilisé est prélevé sur la chaîne de l'usine de Rombas (Wendel-Sidelor). Deux prélèvements ont été effectués en avril 1965 (RE-3) et en juillet 1967 (RE-14). Ces deux prélèvements

ont été classés par tranches granulométriques. La tranche 5-10 mm a été utilisée dans les deux séries d'expériences effectuées par la méthode à contre-courant (M.C.C.) à 950 et à 812°C. Pour la méthode discontinue, l'aggloméré (RB- 3) a été broyé. L'analyse granulométrique révèle que 80 % des grains ont un diamètre inclus entre 50 et 60 microns. L'analyse chimique de ces deux agglomérés figure au tableau III.

Tableau III

	(RB-3)	(RB-14)
Fe total %	41,1	42,6
Fe ⁺⁺ %	8,7	9,8
$\frac{O}{Fe} = y$	1,395	1,385
CaO %	17,9	16,75
SiO ₂ %	12,7	12,45
MgO %	2,1	2,1
Al ₂ O ₃ %	6,7	6,6
C %	0,035	0,033

2.1.2.3 - Wüstite

Ce produit a été préparé de la manière suivante : réduction d'hématite Merck par un mélange oxydo-réducteur H₂-H₂O à la température de 850°C. L'appareil utilisé est décrit dans diverses publications (7, 8). Il produit la wüstite par petites quantités (de l'ordre de 300 mg à la fois) de manière à éviter la dismutation à la trempe suivant la réaction de Chaudron. Il a donc paru préférable de constituer un stock bien homogène de wüstite en collectant un grand nombre de productions pour les soumettre ensemble à un même traitement thermique : recuit à la température de 900°C dans un tube d'argent placé lui-même dans une ampoule en nickel sous hélium (afin d'améliorer la trempe).

La composition de cette wüstite est la suivante : $\text{Fe}_{0,937}\text{O}$. L'analyse granulométrique révèle la répartition suivante :

41,7 %	<	25 μ	;	15,8 %	>	25 μ
18,5 %	>	36 μ	;	24 %	>	50 μ

2.1.3 - Conditionnement du produit de départ

Comme cela a déjà été observé dans la partie bibliographique, la plupart des expérimentateurs agglomèrent le produit de départ. Cependant les résultats sont nécessairement influencés par les conditions choisies pour réaliser cette agglomération. De plus, comme le remarque L.C. DUFOUR (9) "l'importance prise par les joints de grains risque de masquer ou de déformer les processus cinétiques fondamentaux".

La quasi-totalité des expériences a donc été effectuée sur des lits de poudre non consolidée. Au cours du déroulement de la réduction il apparaît un certain frittage qui est fonction de la température.

2.1.4 - Diffusion thermique

Il est bien connu que des gaz de densités différentes, placés dans un gradient thermique, ont tendance à se séparer. Ce problème a été étudié, en particulier, par Darken et Gurry (10). Ces auteurs ont donné la valeur minimale du débit gazeux au-delà de laquelle la diffusion thermique devient négligeable. Il faut que la vitesse d'écoulement linéaire des gaz soit supérieure à 0,9 cm/sec. Dans les trois méthodes utilisées le débit était tel que cette condition est remplie.

2.1.5 - Masse et débit

Pour la méthode discontinue (M.D.) une série d'expériences a été faite à 812°C pour déterminer la vitesse critique du gaz réducteur et l'influence de la masse sur la réduction.

La figure 3 montre l'existence d'un palier qui définit un domaine convenant à une étude cinétique approfondie. La constante de

vitesse n'est pas perturbée par la diffusion intergranulaire (11).

Par contre, la figure 4 montre qu'après avoir dépassé la vitesse critique, la réduction progresse lentement en fonction de la vitesse linéaire du gaz réducteur. Ce phénomène a été déjà observé par plusieurs auteurs (12, 13).

Il en résulte qu'en travaillant avec 1 gr et avec une vitesse linéaire du gaz réducteur égale à 1,7 cm/sec, les conditions expérimentales sont apparemment bonnes pour une étude cinétique.

Pour la méthode continue (M.C.), 100 mg d'hématite ou de wüstite ont été réduits avec un gaz réducteur ayant une vitesse qui varie de 2,7 à 3,7 cm/sec selon le cas.

La vitesse du gaz réducteur pour la méthode à contre-courant (M.C.C.) est de l'ordre de 8 à 9 cm/sec. Le rapport du gaz et des solides est fixé par la consommation spécifique de gaz ($\frac{\text{mole C} + \text{H}_2}{\text{atome Fe}}$) qui varie entre 2 et 2,5. Le choix de cette valeur est dû au souci de simulation au laboratoire des conditions de réduction qui règnent dans la cuve du haut fourneau.

2.2 - Méthode discontinue

2.2.1 - Générateur de mélanges gazeux

Il s'agit d'un appareil qui permet d'obtenir un mélange de CO, H₂ et N₂ à volonté dans de larges limites (figure 5).

Les gaz utilisés ont été fournis par l'Air Liquide :

- a. CO de qualité N 20 contenant au minimum 99 % de CO
- b. H₂ de qualité R contenant au minimum 99,95 % H₂, O₂ < 10 vpm, H₂O < 10 vpm
- c. N₂ de qualité R contenant au minimum 99,9 % N₂, O₂ < 10 vpm, H₂O < 10 vpm.

2.2.1.1 - CO passe dans un four à laine de quartz tenu à 300°C pour décomposer le fer carbonyle, puis par trois colonnes contenant successivement du sulfate de calcium, de l'amiante sodé et du perchlorate de magnésium.

2.2.1.2 - H_2 est purifié de son oxygène par passage sur un four à cuivre à une température de l'ordre de $500^\circ C$, puis il passe par deux colonnes de sulfate de calcium et de perchlorate de magnésium.

2.2.1.3 - Les traces d'oxygène dans l'azote ont été éliminées de la même manière que pour l'hydrogène.

2.2.1.4 - Les mélanges ont été faits en deux étapes :

- A. H_2 et CO ainsi purifiés passent par un dispositif qui égalise leurs pressions. Les gaz à pression constante, mais de débits différents, vont aux pompes Wösthoff. Ce sont des pompes doseuses qui mélangent les gaz dans un rapport que l'on peut choisir dans une large gamme.
- B. Les mélanges $CO + H_2$ passent par deux colonnes de $CaSO_4$ et $Mg(ClO_4)_2$. Ce mélange et l'azote purifiés traversent un dispositif égalisateur des pressions avant d'être mélangés entre eux dans la deuxième pompe.

2.2.2 - Tube laboratoire

Le mélange gazeux ainsi préparé est envoyé sur l'échantillon placé dans une nacelle, de 5 cm^2 de surface utile, en molybdène ou en argent (selon la température) à l'intérieur d'un tube laboratoire en porcelaine de diamètre intérieur de 20 mm environ.

Le four employé est un appareil A.D.A.M.E.L. à régulation du type Chevenard qui assure la constance de la température à $\pm 3^\circ C$ environ à $950^\circ C$, dans des conditions d'utilisation désavantageuses.

Le tube laboratoire est soudé à un tube de pyrex qui le prolonge à la sortie du four en constituant un compartiment de trempe.

2.2.3 - Mode opératoire

Un gramme de l'échantillon ($\pm 1\text{ mg}$) est réparti uniformément dans la nacelle (l'épaisseur du lit est égale à 1,6 mm environ) qui est posée sur un porte nacelle muni d'un attelage comportant un noyau

de fer doux. Celui-ci permet, grâce à une bobine magnétique, d'introduire l'ensemble dans le four ou de le sortir dans le compartiment de trempe.

Les gaz sont envoyés dans le tube laboratoire jusqu'à ce que le compartiment de trempe soit suffisamment purgé. Le porte nacelle est ensuite poussé à l'intérieur du four et le chronomètre est déclenché simultanément. Au temps voulu, on fait sortir l'échantillon dans la partie froide du tube laboratoire qui est arrosé par un courant d'eau froide.

2.2.4.1 - Dosage de fer sous ses trois états

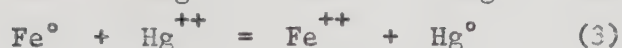
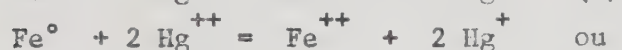
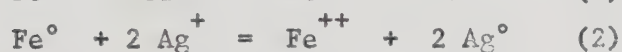
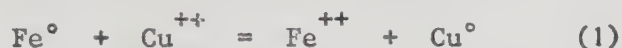
Toutes les méthodes chimiques d'analyse du fer sous ses trois états reposent sur :

- une dissolution sélective du fer métal
- une attaque acide du résidu suivie du dosage du Fe^{++} et du Fe^{+++}

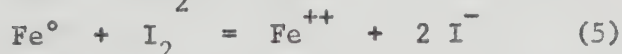
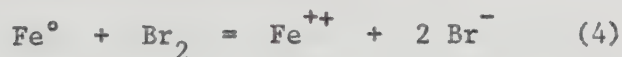
L'attaque sélective du fer métal pose de sérieux problèmes et a été maintes fois étudiée (14 à 20). La plupart des méthodes de séparation du fer métal d'un mélange d'oxydes reposent sur l'oxydation électrochimique du fer qui passe en solution sans que les oxydes soient attaqués.

Cette oxydation électrochimique peut se faire :

A. Par déplacement du fer par un cation d'un métal qui a un caractère plus électropositif que le fer métal.



B. Par action des halogènes :



La réaction 1 est une réaction lente et incomplète. La réaction 2 est inapplicable en présence de fortes quantités de chaux ou d'oxydes alcalino-terreux. La réaction 3 est la méthode la plus employée mais le fer carburé n'est pas attaqué (18). La réaction 4 révèle la possibilité d'attaquer le fer métal et le fer carburé en

présence des petites quantités de chaux ou d'oxydes alcalins. La réaction 5 est une réaction lente et incomplète.

Le fer et le fer carburé ont été dosés par le brome en solution méthyllique de la manière suivante :

- A. Pendant une heure à la température ambiante, 250 mg d'échantillon sec et broyé sont traités par 3 ml de Br_2 en solution dans 97 ml de CH_3OH anhydre.
- B. La solution est filtrée. Le filtrat contient le fer initialement à l'état métal.
- C. L'alcool est chassé de la solution par évaporation en présence d'acide nitrique. Le résidu est repris par l'acide chlorhydrique et le fer est dosé volumétriquement par le bichromate de potassium en présence de diphenylamine-sulfonate de sodium selon la méthode classique.
- D. Les oxydes restants sont attaqués par l'acide chlorhydrique sous atmosphère inerte.
- E. Dans cette solution, on dose Fe^{++} directement par $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en présence de diphenylamine sulfonate de sodium.
- F. Le fer total a été dosé de la manière suivante :
 - a. 250 mg de l'échantillon sont attaqués à chaud par 100 ml de HCl concentré
 - b. la solution est amenée à sec
 - c. on reprend par 50 ml de HCl (6 N)
 - d. on réduit le Fe^{3+} par SnCl_2 ... etc...

2.2.4.2 - Dosage de carbone total

2.2.4.2.1 - L'appareil consiste en :

a. Source d'oxygène purifié (figure 6)

L'oxygène utilisé, fourni par l'Air Liquide, de qualité ordinaire, contient au minimum 99,98 % O_2 . Il est purifié de la vapeur d'eau et du CO_2 par passage successif sur deux tubes contenant P_2O_5 et de l'amiante sodé.

b. Four et tube à combustion

C'est un four à baguettes chauffantes monté avec un rhéostat de

réglage qui permet d'atteindre aisément et uniformément 1150°C. Le tube à combustion est en porcelaine.

c. Purification et absorption du gaz carbonique

CO₂ passe à travers un tube contenant P₂O₅ qui sert de filtre à poussières et comme absorbeur de H₂O. CO₂ est absorbé pendant son passage par deux tubes contenant de l'amianté sodé.

2.2.4.2.2 - Mode opératoire

a. 100 mg à 500 mg de l'échantillon (selon la teneur éventuelle en carbone) mis dans une nacelle d'alumine (calcinée à 1200°C à l'air pendant 24 h) sont couverts par une couche d'étain en poudre.

b. La nacelle est mise dans le tube à combustion. On fait passer l'oxygène à un débit de l'ordre de 4 L/min pendant une heure.

c. On ferme les absorbeurs de CO₂ et on les pèse. On détermine la quantité de C (égale à 0,273 fois le poids de CO₂).

Remarque : il a été observé que dans le cas où il y a une forte teneur en carbone, l'oxydation peut être incomplète, d'où la présence de CO à la sortie des absorbeurs. Ceci n'est pas dû au manque d'oxygène, car on a essayé d'augmenter le débit sans résultat.

Un four à CuO maintenu à 500°C a été utilisé pour oxyder toutes traces éventuelles de CO. Les gaz sortant passent par trois colonnes. La première contient du P₂O₅ et les deux autres de l'amianté sodé. Pour s'assurer que l'oxydation est complète, un détecteur de CO (tube Dräger) a été mis à la fin.

2.2.4.3 - Analyse radiocristallographique

Les phases solides sont identifiées par l'analyse de diagrammes de poudre :

- rayonnement K_α du cobalt
- chambre Seeman-Bohlin ou diffractométrie

2.2.4.4 - Microscope électronique à balayage

C'est un cambridge stereoscan (1965) modèle S₂. La tension

d'accélération est de 20 KV. Son pouvoir de résolution théorique est de l'ordre de 200 Å dans les conditions optimales. Cependant, en pratique, il n'est que de 300 à 400 Å

2.3 - Méthode continue (M.C.)

2.3.1 - Description de l'appareil

2.3.1.1 - Générateur de mélanges gazeux

Le générateur utilisé est le même que celui qui a été décrit au paragraphe 2.2.1.

2.3.1.2 - Tube laboratoire

Le mélange gazeux est préchauffé à une température de l'ordre de 250°C par son passage à travers un tube en pyrex chauffé par une corde chauffante (figure 7). Les gaz ainsi préchauffés sont envoyés sur un échantillon placé dans une nacelle en cuivre, de 2,5 cm² de surface utile, à l'intérieur d'un réacteur en quartz de diamètre intérieur de 32 mm.

Pour s'assurer de l'équilibre thermique du mélange gazeux, des billes en alumine pure de diamètre 1 à 2 mm sont placées dans le fond du réacteur.

Le four utilisé est un four A.D.A.M.E.L. qui assure une température constante à $\pm 2^\circ\text{C}$ à 950°C, et peut coulisser verticalement.

2.3.1.3 - Thermobalance

C'est une électrobalance CAHN type RG automatique. La sensibilité de la balance telle qu'elle a été observée ici, est de l'ordre de 3×10^{-2} mg (dans un système dynamique).

2.3.2 - Mode opératoire

10 ou 100 mg de l'échantillon à réduire sont distribués uniformément dans le plateau qui est suspendu par un fil de platine

(0,1 mm de diamètre).

L'échantillon est chauffé sous N_2 purifié (comme dans le paragraphe 2.2.1.3) jusqu'à l'équilibre thermique. Le mélange réducteur est envoyé à un débit qui varie de 68 à 93 lh^{-1} et le chronomètre est déclenché en même temps. Le changement de masse est suivi par un enregistreur MECL. A la fin de l'expérience, le four est descendu et l'échantillon refroidi dans le même mélange réducteur.

2.3.3 - Enregistrement

L'enregistrement est transcrit sur papier millimétrique, ensuite la constante de vitesse et le degré d'avancement sont calculés selon la méthode décrite ci-après. Une analyse radiocristallographique a été faite ainsi que des examens au microscope électronique à balayage dans certains cas intéressants.

2.4 - Méthode à contre-courant (M.C.C.)

C'est un appareil de réduction à contre-courant (21). Il comporte les parties suivantes (figure 8) :

1. Générateur de mélanges gazeux
2. Tube laboratoire
3. Four coulissant
4. Analyseurs de gaz

2.4.1 - Générateur de mélanges gazeux

Un jeu de vannes sur les bouteilles de H_2 , CO, N_2 accompagné par deux analyseurs de H_2 et de CO permet d'avoir le mélange et le débit de H_2 , CO, N_2 voulu (figure 8).

2.4.2 - Tube laboratoire

Il est en acier inoxydable de 3,5 m de long, 45 mm de diamètre intérieur et 3 mm d'épaisseur.

2.4.3 - Four coulissant

Il comporte 4 enroulements de Ni-Cr bobinés sur un tube de silice et pourvus d'alimentation électrique indépendante . Ceci permet de réaliser le profil thermique prévu.

Le four est entraîné par un moteur synchrone par l'intermédiaire d'un réducteur de vitesse. Le système est muni d'un embrayage-frein commandé par un contacteur tournant à secteurs variables. Cet ensemble permet de faire varier la vitesse de déplacement du four dans de larges limites.

2.4.4 - Analyseurs de gaz

La vapeur d'eau condensée, les gaz sont desséchés et dépoussiérés avant d'être analysés à l'aide de deux analyseurs à infra rouge pour CO et CO₂ et un catharomètre pour H₂.

2.4.5 - Mode opératoire

Le tube est rempli par l'échantillon et le four en position haute est mis en chauffe (figure 9 a). Les gaz réducteurs sont envoyés dans le tube laboratoire en même temps que le four commence à descendre (figure 9 b).

Le début de l'expérience est marqué par une période transitoire (sa durée varie avec les conditions d'expériences). Ensuite la réduction se fait en régime permanent (figure 9 c). On laisse le four descendre d'au moins une fois sa longueur. A la fin de l'expérience le four est remis en position haute et la partie chaude du tube est trempée sous N₂ avec l'eau froide (figure 9 d).

La partie trempée du tube est échantillonnée par tranches de 50 mm sur une longueur de 1 m. 21 échantillons sont analysés chimiquement pour déterminer le fer sous ses trois états. Les gaz sortant de l'appareil sont analysés pendant tout le déroulement de l'expérience.

Chapitre Trois

METHODE A CONTRE-COURANT

Chapitre Trois

METHODE A CONTRE-COURANT

3.1 - Introduction

Le four à contre-courant est un appareil de laboratoire qui permet d'établir un contre-courant d'oxyde de fer et de gaz réducteur. A condition de respecter certains facteurs expérimentaux, cet appareil permet de reproduire le cours de la réduction dans une cuve de dimensions industrielles (21) (cf. § 2.4).

C'est à l'aide de cet appareil et en utilisant un aggloméré lorrain (cf. § 2.1.2.2) que deux séries d'essais ont été faites.

Le but de ces deux séries est de connaître l'effet de la teneur en H_2 du gaz réducteur sur la réduction en contre-courant dans les conditions de la cuve du haut fourneau.

3.2 - Conditions opératoires

Dans les deux séries on a essayé de respecter un certain nombre de conditions opératoires (tableau IV) et de ne faire varier que la composition du gaz réducteur. Mais il était difficile de ne pas s'écarter de ces conditions. Cet écart est dû à la formation du carbone produit par la décomposition de CO pendant la réduction et dans la zone de 600 à 800°C du profil thermique.

La dismutation de CO est catalysée par le fer (112) et l'hydrogène (84) (cf. § 1.5). Comme la quantité de H_2 du gaz réducteur varie d'un essai à l'autre, il était difficile de prévoir l'ampleur de la décomposition de CO.

Tableau IV

	1ère série d'essais	2ème série d'essais
Aggloméré étudié	RB-3	RB-14
Pression totale	1,2	1,25
Température de paliers (°C)	950	812
Durée de séjours des solides (h)	3	4
Consommation spécifique de gaz (mole CO + H / at.Fe)	2	2,5
Composition du gaz initial	% CO	40 à 0
	% H ₂	0 à 40
	% N ₂	60

Le profil thermique a été maintenu constant pour chaque série. Ceci est une simplification des conditions réelles dans le haut fourneau. En effet, le profil thermique varie en fonction du taux d'injection de combustible auxiliaire (113). Ceci est dû aux variations de capacité calorifique du gaz et de la réactivité du coke en présence d'hydrogène.

La première série a été faite à 950°C, température moyenne qui représente la zone de réserve thermique du haut fourneau.

La deuxième série a été effectuée à 812°C. A cette température, les pouvoirs réducteurs, du point de vue thermodynamique, de CO et H₂ sont égaux. Cette série permet de distinguer l'aspect cinétique du problème car l'abscisse du point W est invariable à 812°C (cf. annexe A).

Pour compenser le ralentissement de la réduction à 812°C, par rapport à 950°C, la durée de séjour des solides dans la cuve a été portée de 3 à 4 heures.

3.3 - Résultats expérimentaux

Les conditions opératoires et les résultats des essais sont résumés dans les tableaux V et VI. Le mode de dépouillement ainsi que le calcul de la composition du gaz oxydé sont exposés à l'annexe B.

D'après les tableaux V et VI, la valeur de la consommation spécifique, pour la 1ère série d'essais, varie de 1,9 à 2,55 au lieu de 2. De même, pour la 2ème série cette valeur varie de 2,21 à 2,63 au lieu de 2,5.

Or, pour pouvoir comparer le degré d'oxydation de gaz usé, dans la même série, la consommation spécifique doit être constante d'un essai à l'autre. C'est dans ce but que les droites opératoires ont été recalculées avec une pente constante pour tous les essais de la même série. Cette pente ou consommation spécifique a été fixée à une valeur égale à 2 pour la 1ère série et 2,5 pour la 2ème série, tout en conservant le rendement expérimental. Le degré d'oxydation du gaz usé, corrigé des variations de la consommation spécifique (x'_f) est porté sur le tableau V.

3.4 - Analyse et discussion

L'évolution du rendement de cuve (cf. annexe A) en fonction du titre en H_2 du gaz réducteur a été présentée sur la figure 10. Cette évolution est marquée par un maximum pour une valeur de n voisine de 0,5.

De même, sur la figure 11, l'évolution du degré d'oxydation corrigé x'_f , en fonction de n , est caractérisée par un maximum pour $n \approx 0,5$. Dans ce cas et en l'absence de la dismutation de CO, l'évolution du degré d'oxydation final des solides y_f en fonction de n doit passer par un minimum.

Or, la figure 12 montre que y_f en fonction de n passe par un maximum, à $n \approx 0,5$, et non par un minimum. Cette contradiction est due à la décomposition de CO. Cette décomposition perturbe le bilan d'oxygène (annexe c).

Tableau V

1ère série d'essais - Conditions opératoires et résultats

Repère de l'essai		RB-U	RB-V	RB-X	RB-W	RB-R	RB-T
Durée de séjour (h)	t_s	3	3	3	3	3	3
Pression totale (atm)	P	1,20	1,15	1,36	1,14	1,15	1,29
Température de palier (°C)	T_p	950	950	945	950	950	950
Composition du gaz initial :							
CO	%	41,0	29,9	20,3	10,4	-	-
H ₂	%	1,85	9,3	22,25	28,9	39,0	38,0
N ₂	%	57,15	60,8	57,45	60,7	61,0	62,0
Consommation spécifique des gaz : (moles C + H ₂ /at Fe)	μ	1,97	2,21	2,55	2,01	1,90	1,91
Composition du gaz oxydé :							
CO	%	24,80	17,18	9,82	4,99	-	-
CO ₂	%	15,52	12,24	8,12	4,38	-	-
H ₂	%	0,73	4,27	11,21	15,22	19,73	19,15
H ₂ O	%	1,17	5,09	11,69	14,01	19,27	18,85
N ₂	%	57,78	61,22	59,16	61,40	61,00	62,00
Taux d'hydrogène dans le gaz : (H ₂)/(C) + (H ₂) (moles H ₂ / moles C + H ₂)	η	0,045	0,241	0,561	0,757	1,0	1,0
Abscisse du point W	x_w	1,303	1,322	1,351	1,370	1,393	1,393
Degré d'oxydation du gaz usé (at O/moles C + H ₂)	x_f	1,395	1,447	1,485	1,476	1,494	1,494
Degré d'oxydation du gaz usé corrigé (*) des variations de μ (at O/moles C + H ₂)	x'_f	1,393	1,462	1,522	1,477	1,486	1,487
Rendement de la réduction	r	0,83	0,94	1,0	0,88	0,86	0,86
Degré d'oxydation final des solides obtenu par analyse chimique (at O/at Fe)	y_f	0,615	0,595	0,760	0,518	0,425	0,419
Degré de carburation final des solides obtenu par analyse chimique (at C/at Fe)	z_f	0,086	0,092	0,136	0,067	0	0
Degré de carburation final des solides calculé à partir de y_f (at C/at Fe)	z_f calc	0	0,19	0,60	0,08	0	0

(*) voir texte

Tableau VI

2ème série d'essais - Conditions opératoires et résultats

Repère de l'essai		RB-AB	RB-AH	RB-AK	RB-AD	RB-AL	RB-AE
Durée de séjour (h)	t_s	4	4	4	4	4	4
Pression totale (atm)	P	1,34	1,36	1,33	1,25	1,22	1,20
Température de palier (°C)	T_p	812	812	816	811	816	811
Composition du gaz initial :							
CO	%	40,8	35,5	29,2	19,3	13,0	-
H ₂	%	-	4,0	12,2	22,2	28,0	40,0
N ₂	%	59,2	60,5	58,6	58,5	59,0	60,0
Consommation spécifique des gaz (moles C + H ₂ /at Fe)	μ	2,56	2,265	2,21	2,51	2,455	2,63
Composition du gaz oxydé :							
CO	%	28,50	21,44	16,75	10,30	6,28	-
CO ₂	%	12,10	11,91	9,23	6,57	4,65	-
H ₂	%	-	2,55	7,92	13,32	18,28	26,46
H ₂ O	%	-	1,63	4,83	11,16	10,39	13,54
N ₂	%	59,40	62,47	61,27	58,65	60,40	60,00
Taux d'hydrogène dans le gaz: (H ₂)/(C)+(H ₂) (moles H ₂ / moles C + H ₂)	η	0	0,111	0,329	0,592	0,724	1
Abscisse du point W	x_w	1,345	1,345	1,345	1,345	1,345	1,344
Degré d'oxydation du gaz usé (at O/moles C + H ₂)	x_f	1,298	1,360	1,363	1,428	1,379	1,338
Degré d'oxydation du gaz usé corrigé (*) des variations de μ (at O/moles C + H ₂)	x'_f	1,300	1,350	1,350	1,429	1,375	1,343
Rendement de la réduction	r	0,63	0,73	0,73	0,90	0,79	0,72
Degré d'oxydation final des solides obtenu par analyse chimique (at O/at Fe)	y_f	0,765	0,800	0,906	0,704	0,691	0,521
Degré de carburation final des solides obtenu par analyse chimique (at C/at Fe)	z_f	0,098	0,182	0,171	0,133	0,099	0
Degré de carburation final des solides calculé à partir de y_f (at C/at Fe)	z_f calc	0,14	0,23	0,42	0,39	0,24	0

(*) voir texte

De l'annexe C, on peut conclure que le déséquilibre du bilan d'oxygène est dû à la formation de suie, difficile à récupérer, et à la formation des traces des hydrocarbures. La figure 13 indique que le déséquilibre du bilan d'oxygène passe par un maximum, à $n \approx 0,5$, en fonction de n .

La comparaison des figures 10, 12 et 13 montre que les maxima du rendement et du degré d'oxydation final des solides correspondent avec une bonne approximation aux maxima de déséquilibre du bilan d'oxygène et de degré de carburation (figure 14 a et b).

Il est certain que le déséquilibre du bilan d'oxygène joue un rôle important dans la variation du rendement. Dans ces conditions, il est difficile de déterminer l'influence de l'hydrogène sur le rendement de la réduction.

Cependant, on peut noter que :

- A. l'hydrogène pur est un meilleur réducteur que l'oxyde de carbone pur.
[essais (RB-U) et (RB-R) à 950°C]
[essais (RB-AB) et (RB-AE) à 812°C]
- B. à 950°C, le rendement passe de 0,83 à 0,94 quand n augmente de 0,045 à 0,241. (le dépôt de carbone étant de même ordre de grandeur dans les deux cas).
- C. la vitesse de réduction de la wüstite par H_2 et les mélanges riches en H_2 est supérieure à celle que l'on obtient par CO et les mélanges riches en CO. Ceci est vrai à 812°C et 950°C (figures 15 et 16).

3.5 - Examen au microscope optique

L'examen des sections polies, d'échantillons réduits dans différentes atmosphères, montre que le fer produit par la réduction a une structure indépendante de la composition du mélange réducteur. Ce résultat n'est pas en contradiction avec ceux de RIECKE et al. (36). Ces auteurs obtiennent du fer compact dans la réduction des oxydes par les mélanges H_2-H_2O . De même, ils ont obtenu du fer poreux dans la réduction des oxydes avec seulement les mélanges $CO-CO_2$ ayant une activité du carbone supérieure à une valeur critique.

Dans la réduction à contre-courant, la wüstite commence à se réduire par un mélange gazeux riche en CO_2 ou H_2O . Ce mélange a une faible activité de carbone. Donc, il semble normal que la structure du fer, obtenu pendant la réduction, soit indépendante du titre en H_2 du gaz réducteur.

3.6 - Examen radiocristallographique

De nombreuses réactions mal connues interviennent au cours de l'agglomération. Elles forment des composés synthétiques que l'on ne rencontre que rarement dans la nature. Il est certainement illusoire de scinder l'aggloméré en phases aussi simples et aussi bien définies que Fe_3O_4 , Fe_2SiO_4 , $Fe Ca SiO_4$, $FeAl_2O_4$... etc.

L'examen des échantillons de l'aggloméré (RB-3) et (RB-14) aux RX montre que ces deux échantillons ont les mêmes clichés. Ils sont constitués essentiellement de Fe_3O_4 et Fe_2O_3 . Ils contiennent du ferrite bicalcique, de l'olivine et de l'hercynite. Ainsi, ces échantillons contiennent des silicates de Ca, Mg, Al, ... etc.

Comme cela est indiqué au paragraphe 2.4.5, les oxydes réduits sont divisés en 21 tranches. Ce sont les tranches numéro 0, 5, 10, 15 et 20 de tous les essais de la série de 950°C qui ont été examinés aux RX.

Il est superflu de rapporter de façon détaillée l'évolution des différents composés en fonction du temps et des mélanges gazeux.

Cependant, on peut noter que :

- A. Les clichés n° 20 de tous les échantillons contiennent du fer métal, de la cémentite (sauf l'essai correspondant à $n = 1$), de la wüstite, du ferrite bicalcique, de l'olivine, des traces de l'hercynite et des silicates de Ca, Mg, Al .. etc..
- B. La réduction de Fe_3O_4 en Fe_{1-x}O et de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ en Fe ne débute qu'avant la disparition quasi totale de Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 .
- C. La formation de la cémentite (par l'intermédiaire ou non d'austénite), est conditionnée par la présence du fer.
- D. Le ferrite bicalcique, l'hercynite.. etc. ne sont pas réduits complètement dans ces conditions opératoires (cf. 3.2). Ceci est dû au dépôt de carbone qui augmente le degré d'oxydation du gaz réducteur. Les figures 17, 18, 19 représentent l'évolution des quantités de Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+} et C en fonction du temps. Ces figures confirment les points B, C, D et E mentionnés ci-dessus.

3.7 - Analyse minéralogique des agglomérés réduits

Comme cela a été mentionné au paragraphe 3.6, il est difficile de scinder l'aggloméré en phases aussi simples et aussi définies que Fe_3O_4 , Fe_2SiO_4 ... etc.

L'analyse minéralogique a été faite sur les tranches n° 20 de tous les essais de la série de 950°C.

La technique suivante a été adoptée pour déterminer :

- A. Le fer métal : par action à l'ébullition de HgCl_2 dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
- B. La cémentite et le fer métal : par action à froid d'une solution $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$.
- C. La wüstite : par oxydation sélective dans $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 550°C pendant 120 h. Ceci est fait sur un échantillon d'aggloméré réduit. L'aug-

mentation de Fe^{3+} correspond à la quantité de wüstite oxydée.

- D. Le ferrite bicalcique : par oxydation à l'air, à 780°C , pendant 24 h, les Fe° , Fe^{2+} s'oxydent en Fe^{3+} . L'échantillon est constitué par les ferrites de calcium et par l'oxyde ferrique. La réduction sélective de Fe_2O_3 à 550°C par un mélange réducteur ayant $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ égal à 4.
- E. La magnétite : par la répartition du fer ferrique.
- F. L'olivine : ou l'ensemble des phases qui se réduisent à 1000°C par un mélange ayant le rapport $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ égal à 5
- G. L'hercynite : ou l'ensemble des phases qui se réduisent par H_2 pur à 1100°C .

Les résultats sont rassemblés dans le tableau VII où l'on peut noter que :

- A. C'est la répartition du fer, de la cémentite et la wüstite qui présente la plus grande différence entre les différents échantillons.
- B. La répartition des autres phases est à peu près constante dans tous les essais.

Il semble donc que la présence de faibles quantités de ferrite bicalcique, hercynite, olivine etc.. n'influence que peu la réductibilité de cet aggloméré par différents mélanges réducteurs.

3.8 - Conclusions

L'aggloméré Lorrain utilisé a été réduit à 950 et 812°C avec des mélanges gazeux ayant n qui varie de 0 à 1. Ces essais ont donné les résultats suivants :

- A. Le rendement de la réduction passe par un maximum pour une valeur de n voisine de 0,5 (fig. 10).
- B. Le rapport $\frac{\text{at. C}}{\text{at. Fe}}$ (z_f) obtenu par l'analyse chimique ou calculé à partir de y_f passe par un maximum pour $n \approx 0,5$ (figures 14a et 14b).
- C. Le déséquilibre du bilan d'oxygène entre les gaz oxydés et les oxydes réduits en fonction de n est caractérisé par un maximum de $n \approx 0,5$ (fig. 13).
- D. D'après A, B et C, il semble que le maximum apparent du rendement pourrait ne pas exister en l'absence de la dismutation de CO.

Phase	RB-U		RB-V		RB-S		RB-W		RB-R	
	% Fe	% Phase	% Fe	% Phase	% Fe	% Phase	% Fe	% Phase	% Fe	% Phase
% Fer métal	10,3	10,3	9,5	9,5	12,6	12,6	14,4	14,4	30	30
% Cémentite	9,5	10,2	11,1	11,9	14,1	15,1	7,2	7,7	-	-
% Fe ^o + Fe ₃ C	19,8	20,5	20,6	21,4	26,7	27,7	21,6	22,1	30	30
% Wüstite	19,4	25,3	17,9	23,4	12,20	15,9	17,2	22,4	11,7	15,3
% Magnétite	1,8	2,5	1,7	2,3	1,6	2,2	1,8	2,5	0,9	1,3
% Ferrite tricalcique	1,2	2,7	1,1	2,6	1,1	2,5	1,3	3,0	0,9	2,0
% Olivine	3,3	6,0	3,2	5,9	3,7	6,7	3,5	6,4	2,9	5,4
% Hercynite	0,9	2,7	0,8	2,5	0,8	2,5	0,8	2,5	0,9	2,8
% Total	46,7	59,7	45,3	58,1	46,1	57,5	46,2	58,9	47,3	56,8

Tableau VII

- E. La réduction en contre-courant, à 950 et 812°C, par H_2 pur est plus rapide que dans CO pur (tableau V et VI).
- F. Lorsque n passe de 0 à 0,25, le rendement augmente de 0,83 à 0,94 pour les essais à 950°C (essais pour lesquels le dépôt de carbone est comparable (tableau V)).
- G. La texture du fer produit de la réduction en contre-courant est indépendante du titre en H_2 du gaz réducteur. Ceci est dû à la faible activité du carbone (cf. 1.3.2 et 3.5.).
- H. La présence de faibles quantités de ferrite bicalcique, hercynite, etc., n'influence que peu la réductibilité de cet aggloméré par les différents mélanges de CO + H_2 (cf. § 3.7 et tableau VII).
- I. La réduction de Fe_3O_4 ou $Fe_{1-x}O$ en wüstite ou fer ne débute, à 950°C, qu'avant la disparition quasi totale de Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 (figures 17, 18, 19). Cette constatation est due aux bonnes conditions de la réduction en contre-courant.
- J. La vitesse de réduction de la wüstite par H_2 et les mélanges riches en H_2 est supérieure à celle que l'on obtient par CO et les mélanges riches en CO (figures 15 et 16).

Chapitre Quatre

METHODE DISCONTINUE

Chapitre Quatre

METHODE DISCONTINUE

4.1 - Introduction

Comme mentionné au paragraphe 2.1.1, la réduction de la wüstite, à des températures inférieures à 1000°C , par des mélanges $\text{CO} + \text{H}_2$ se produit presque en même temps que la dismutation de CO . L'analyse thermogravimétrique est incapable de rendre compte de deux phénomènes séparément. Il est donc indispensable de retirer les échantillons à différents stades de réduction et de procéder à l'analyse du degré d'oxydation et de la teneur en carbone totale. La méthode discontinue ainsi que les méthodes d'analyse chimique ont été décrites au paragraphe 2.2.

Les produits de départ sont l'hématite Merck et un aggloméré Lorrain. Ils sont décrits au paragraphe 2.1.2.

Trois séries d'expériences ont été réalisées à :

- A. 950°C : température analogue à celle choisie dans le chapitre trois pour la méthode en contre-courant (cf. § 3.2.)
- B. 812°C : idem
- C. 680°C : température à laquelle la vitesse de dissociation de CO est assez importante.

Les buts de ces trois séries sont les suivants :

- A. Déterminer l'influence de la dissociation de CO sur la réduction des oxydes de fer, à ces trois températures, par différents mélanges $\text{CO} + \text{H}_2$.
- B. Définir la variation de la vitesse relative ρ en fonction du titre en H_2 et de la température.

- C. Comparer le comportement de Fe_2O_3 avec celui de l'aggloméré Lorrain.
- D. Déterminer l'ampleur de la dismutation de CO en fonction du titre en H_2 (n) des mélanges réducteurs.

4.2 - Conditions opératoires

Nacelle : en molybdène

surface de nacelle $\approx 6 \text{ cm}^2$

Echantillon : masse = 1 gr

épaisseur de la couche $\approx 1,6 \text{ mm}$

Gaz : composition : 40 % gaz réducteur + 60 % N_2

n : 0 à 1

débit : 18,9 l/h

vitesse linéaire : 1,7 cm/sec

Températures : 680, 812 et 950°C

4.3 - Réduction de l'hématite

4.3.1 - Résultats expérimentaux

La figure 20 représente un comportement typique de l'évolution de $y(\frac{0}{\text{Fe}})$ en fonction du temps.

Les figures 21, 22 et 23 représentent l'évolution de y en fonction du titre en H_2 (n) à 680, 812 et 950°C respectivement et à différents temps de réduction.

Les figures 24, 25 et 26 montrent l'évolution du degré de carburation $z(\frac{\text{at. C}}{\text{at. Fe}})$ en fonction de n.

La reproductibilité est, en général, de l'ordre de 1 %. Cependant à 680 et 812°C, elle atteint 3 % pour y compris entre 0,9 et 0,2. Cette zone de médiocre reproductibilité correspond à l'apparition du carbone (cf. figures 21, 24 et 22, 25).

La courbe isochrone de 5 mn à 680°C (fig. 21) et celle de 3 mn à 812°C laissent croire à une période de ralentissement de réduction. La figure 27 démontre l'existence d'un palier. Ce palier semble être une période de germination de Fe au sein de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$. Cette période de germination sera plus ou moins confirmée au chapitre V (cf. § 5.1.3.2).

4.3.2 - Commentaires

4.3.2.1 - Réduction

Assez peu d'expériences ont été consacrées à l'étude de la réduction de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 et de Fe_3O_4 en Fe_{1-x}O . En effet, la réduction de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 est très rapide. Elle dure moins de 90 secondes, ne permettant pas d'assurer l'équilibre thermique et chimique. De plus, l'erreur de mesure du temps prend de l'ampleur pour des durées inférieures à 90 secondes.

Cependant, on peut constater que les vitesses de réduction de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 et de Fe_3O_4 en Fe_{1-x}O sont supérieures à celle de la réduction de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ en Fe.

La figure 21 montre les courbes isochrones, à 680°C, en fonction du titre en H_2 . On peut remarquer qu'à partir de 5 mn la réduction par H_2 et les mélanges $\text{H}_2 + \text{CO}$ conduit toujours à un degré d'oxydation (y) inférieur à celui de la réduction par CO. Cependant, cet effet de H_2 est plus remarquable à $n \leq 0,25$.

C'est ainsi à 812°C que la figure 22 confirme l'abaissement de y en fonction du titre en H_2 (n). C'est à 15 mn et pour $n \leq 0,25$ que l'on observe l'influence la plus favorable de H_2 sur le processus de réduction.

A 950°C, l'influence de H_2 sur le processus de réduction est une fonction linéaire de sa pression partielle dans le gaz réducteur.

4.3.2.2 - Décomposition de CO

Les figures 24, 25 et 26 représentent l'évolution du degré de carburation $z(\frac{\text{at. C}}{\text{at. Fe}})$ en fonction de n à différents temps de réduction.

Comme ces figures le montrent, l'apparition de carbone commence au bout de 15 minutes environ. Ce temps correspond à la réduction

tion de 50 %, au moins, de la wüstite en fer. D'autre part, l'analyse radiocristallographique confirme l'absence de carbone pendant la réduction de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 et de Fe_3O_4 en Fe_{1-x}O . Par contre, ces deux méthodes manifestent la présence de carbure de fer ou de traces de carbone, lorsqu'il y a 10 % de fer au moins.

La dismutation de CO ne se fait qu'en présence de fer. Ceci est en accord avec les résultats des autres chercheurs (25, 84, 112).

D'autre part, le degré de carburation (z) est une fonction linéaire de n entre $0,75 > n > 0,25$. C'est dans le domaine où n varie de 0 à 0,25 que l'on observe l'influence favorable de H_2 sur la décomposition de CO (84). En effet, un maximum de la dismutation de CO se situe aux environs de $n = 0,1$.

La présence de carbone libre ou de carbure de fer influence le processus de réduction. Ceci sera discuté plus loin. Cependant, il faut remarquer que le degré de carburation, atteint au bout de 90 % de la réduction de la wüstite, est inférieur à 0,2. C'est à la fin de la réduction de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ que la vitesse de la décomposition de CO devient importante.

4.3.3 - Analyse et discussion

4.3.3.1 - Influence de la température

La figure 20 montre que la vitesse de réduction est peu sensible à la température. D'après les paragraphes 1.2.2.2 et 5.1.4.2.3, il semble que le processus de réduction soit contrôlé par la diffusion dans la couche limite des gaz adhérant à la surface des solides. Il est difficile de donner même un ordre de grandeur de l'incrément de la température. Ceci est dû au fait que le changement allotropique du fer α en fer γ se traduit par une discontinuité de l'évolution de la vitesse à partir de 906°C (36, 111) (cf. figure 49).

4.3.3.2 - Influence de la composition du gaz réducteur sur la vitesse de réduction à différentes températures

Le tableau VIII montre que les vitesses relatives ρ' , de réduction par différents mélanges de $\text{CO} + \text{H}_2$ aux différents degrés

d'oxydation à 680, 812 et 950°C, par rapport à la vitesse de réduction par CO de la wüstite entre $y = 1$ et $y = 0,8$. Celle-ci est égale à 0,051 (atome gramme O) (atome gramme Fe)⁻¹ min⁻¹.

D'après ce tableau on peut confirmer la faible augmentation de vitesse en fonction de la température et du titre en hydrogène (n) du gaz réducteur.

La figure 28 montre l'évolution de la vitesse moyenne de la réduction de la wüstite en fer (entre $y = 1$ et $y = 0,1$) en fonction de n et de la température.

Sur cette figure, on peut remarquer que la vitesse de réduction à 680 et 812°C augmente en fonction de n jusqu'à une valeur voisine de 0,25. Cette vitesse augmente peu à partir de $n \approx 0,25$ jusqu'à $n \approx 0,75$. C'est à partir de $n \approx 0,75$ qu'elle augmente de nouveau.

Par contre à 950°C, la vitesse est fonction linéaire du titre en hydrogène du mélange réducteur.

D'autre part, la figure 28 montre que pour une valeur de n inférieure à 0,3 la vitesse de réduction à 812°C est supérieure à celle de 950°C. Ceci peut être expliqué par la discontinuité de la vitesse due à la transformation allotropique. Cependant la chute de vitesse de réduction aux environs de 906°C est suivie par une augmentation de la vitesse en fonction de la température. Néanmoins, il semble difficile d'attribuer la différence des vitesses au seul changement allotropique du fer car ce phénomène n'existe que pour les vitesses correspondant à n inférieur à 0,3.

Une autre explication de ce phénomène consiste à relier cette différence des vitesses à la teneur en carbone. En effet, cette teneur varie en fonction de n et de la température (cf. figures 24, 25 et 26). Elle passe par un maximum aux environs de $n = 0,1$. Ceci peut expliquer la supériorité de la vitesse de réduction à 812°C sur celle obtenue à 950°C pour $n < 0,3$. Le rôle du carbone dans le processus de réduction sera discuté en détail dans le paragraphe suivant.

4.3.3.3 - Influence du carbone sur le processus de réduction

Comme mentionné au paragraphe 1.3.2, il semble que le rôle du carbone influence directement les propriétés du fer produit de la

$T^{\circ}C$		680								812								950							
γ	α																								
0,00	1,69	1,57	1,00	1,00	1,06	0,62	0,33	-	1,75	0,98	0,94	0,98	0,75	0,47	2,94	2,9	1,03	0,92	0,94	0,88	0,39				
0,08	-	-	1,09	0,98	0,88	0,71	0,61	-	2,46	1,24	1,22	1,24	1,04	0,53	3,69	3,57	1,05	1,06	0,92	0,88	0,65				
0,15	-	-	1,20	1,06	0,94	0,76	0,63	-	2,24	1,22	1,27	1,27	1,16	0,51	-	3,57	1,14	1,08	1,27	0,90	0,78				
0,25	2,06	1,92	1,29	1,27	1,29	0,78	0,47	-	2,71	1,16	1,20	1,16	1,04	0,73	-	3,02	1,24	1,24	1,24	1,20	0,53				
0,35	-	-	1,12	1,12	1,06	0,52	0,47	-	2,34	1,33	1,41	1,27	1,06	0,84	-	3,14	1,43	1,33	1,29	1,04	0,82				
0,50	2,61	2,06	1,20	1,16	1,18	1,18	0,57	-	3,02	1,43	1,43	1,43	1,10	0,88	-	3,27	1,49	1,57	1,57	1,43	0,80				
0,65	-	-	1,25	1,16	1,18	1,22	0,61	-	1,43	1,43	1,39	1,14	0,88	-	3,92	1,67	1,57	1,57	1,57	0,84					
0,75	2,81	2,24	1,20	1,14	1,18	1,16	0,71	-	1,43	1,57	1,45	1,20	0,96	-	4,14	1,82	1,82	1,92	1,43	1,09					
0,85	-	-	1,31	1,29	1,27	1,24	0,75	-	1,78	1,75	1,82	1,31	1,06	-	4,35	1,88	1,82	1,86	1,82	1,12					
1,00	2,25	1,87	1,51	1,45	1,51	1,10	0,59	-	1,82	1,73	1,73	1,65	1,10	-	-	2,06	2,17	2,32	1,86	1,57					

Tableau VIII

réduction. D'après WIBERG (85), dans le cas d'une couche de fer compact, l'hydrogène est arrêté ou ralenti. Par contre le carbone peut diffuser dans la couche d'austenite. Ce carbone ayant diffusé réagit à l'interface métal oxyde. Le gaz produit s'accumule dans des poches provoquant l'éclatement de la couche métallique. Cet éclatement expose une surface plus importante de l'oxyde à réduire aux gaz réducteurs. Ceci a été confirmé par EDSTROM (12) et RIECKE et al. (36). D'autre part, l'examen au microscope à balayage sur l'hématite réduite à 680°C confirme ce point de vue (cf. photo n° 8).

Comme le degré de carburation (z) passe par un maximum en fonction du titre en H_2 du gaz réducteur (cf. figures 24, 25, 26), il est vraisemblable que l'ampleur de l'éclatement de la couche de fer passe par un maximum en fonction de n.

Ceci pourrait expliquer l'effet favorable de H_2 pour $n \leq 0,25$ et la valeur de la vitesse de réduction plus grande à 812 qu'à 950°C dans le domaine où n varie de 0 à 0,3.

4.3.4 - Analyse radiocristallographique

L'examen aux R.X des échantillons réduits par différents mélanges réducteurs à différentes températures a été fait systématiquement. Il est difficile de représenter l'ensemble des résultats. Cependant, les tableaux IX et X représentent une analyse typique et semi quantitative de l'ensemble des résultats. A 680 et 950°C, les mélanges ayant n égal à 0,0,5 et 1 ont été choisis pour représenter le comportement de l'ensemble des mélanges $CO + H_2$, et pour mettre en évidence les différences entre les vitesses de dismutation de CO à ces deux températures. A 812°C, la vitesse de la décomposition de CO a une valeur intermédiaire entre celles obtenues à 680 et 950°C. Le mélange réducteur ayant $n = 0,5$ a été choisi à titre d'exemple.

D'après les tableaux IX et X on peut remarquer les points suivants :

A. La réduction de Fe_2O_3 se fait par étapes séparées. La réduction de Fe_3O_4 en $Fe_{1-x}O$ ne commence qu'après la réduction quasi totale de Fe_2O_3 . De même, la réduction de $Fe_{1-x}O$ en Fe ne débute qu'après la réduction quasi totale de Fe_3O_4 .

Tableau IX

T°C	680																								812							
n	0												0,5								1				0,5							
Composé Temps	H ⁺	M	W	Fe ³⁺	Fe ₃ O ₄	C	H	M	W	Fe ³⁺	Fe ₃ O ₄	C	H	N	W	Fe ³⁺	Fe ₃ O ₄	C	H	M	W	Fe ³⁺	Fe ₃ O ₄	C	H	M	W	Fe ³⁺	Fe ₃ O ₄	C		
45"	4*	2	0	0	0	0	3	3	0	0	0	0	4	2	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1'30"	2	4	0	0	0	0	1	5	0	0	0	0	2	4	0	0	0	0	0	4	2	0	0	0	0	0	0	4	2	0	0	
3'	0	4	2	0	0	0	0	4	2	0	0	0	4	2	0	0	0	0	0	4	2	0	6	0	0	0	0	6	0	0	0	
5'	0	1	5	0	0	0	0	1	5	1	0	0	0	1	5	0	0	0	0	0	5	0	5	2	0	0	0	5	2	0	0	
7'30"	0	0	4	1	0	0	0	0	5	2	0	0	0	0	6	1	0	0	0	0	4	2	0	2	0	0	0	4	2	0	0	
10'	0	0	4	2	0	0	0	0	4	3	0	0	0	0	3	3	0	0	0	0	3	3	0	3	0	0	0	3	3	0	0	
15'	0	0	2	4	1	0	0	0	3	3	0	0	0	0	2	4	0	0	0	0	2	4	0	2	4	0	0	2	4	0	0	
20'	0	0	1	4	2	0	0	0	2	4	1	0	0	0	2	5	0	0	0	0	2	1	6	1	0	0	0	2	1	0	0	
30'	0	0	1	5	2	0	0	0	1	5	2	0	0	0	1	5	0	0	0	0	0	0	5	2	0	0	0	0	0	0	0	
1 h	0	0	1	4	3	2	0	0	1	2	4	1	0	0	1	6	0	0	0	0	0	0	4	2	0	0	0	0	0	0	0	
2 h	0	0	1	3	4	3	0	0	1	2	5	2	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	4	3	0	0	0	0	0	0	0	
4 h	0	0	0	2	5	4	0	0	0	1	6	3	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	3	3	1	0	0	0	0	0	0	

* 0 < 3 % ; 1 ≈ 3 % ; 2 < 15 % ; 3 ≈ 50 % ; 4 < 75 % ; 5 < 97 ; 6 ≥ 97 % de composé

(†) H = Fe₃O₄ ; M = Fe₂O₃ ; W = Fe₂O₃ ; C = Fe₂O₃

n	0										0,5										1,0									
Composé Temps	H ⁺	M	W	Fe°	Fe ₃ C	C	H	M	W	Fe°	Fe ₃ C	C	H	M	W	Fe°	Fe ₃ C	C												
1'	1*	5	1	0	0	0	0	6	1	0	0	0	0	6	1	0	0	0												
2'	0	3	3	0	0	0	0	0	5	1	0	0	0	0	6	1	0	0												
3'	0	0	6	0	0	0	0	0	5	2	0	0	0	0	5	2	0	0												
5'	0	0	5	1	0	0	0	0	4	3	0	0	0	0	4	3	0	0												
7'30"	0	0	5	2	0	0	0	0	3	3	0	0	0	0	3	4	0	0												
10'	0	0	4	3	0	0	0	0	2	4	0	0	0	0	2	5	0	0												
12'30"	0	0	3	4	0	0	0	0	2	5	1	0	0	0	1	6	0	0												
15'	0	0	2	4	1	0	0	0	1	5	2	0	0	0	1	6	0	0												
17'30"	0	0	1	5	1	0	0	0	1	5	2	0	0	0	0	6	0	0												
20'	0	0	1	5	1	0	0	0	0	4	2	0	0	0	0	6	0	0												
30'	0	0	0	6	1	0	0	0	0	4	3	0	0	0	0	6	0	0												
1 h	0	0	0	5	2	0	0	0	0	3	3	0	0	0	0	6	0	0												
2 h	0	0	0	5	2	0	0	0	0	3	4	0	0	0	0	6	0	0												
4 h	0	0	0	5	2	1	0	0	1	2	4	0	0	0	0	6	0	0												

* Voir tableau IX

(⁺) H = Fe₂O₃ ; M = Fe₃O₄ ; W = Fe_{1-x}O

Tableau X

- B. La réaction de BOUDOUARD ne débute qu'en présence de fer.
- C. La carburation du fer commence en présence de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$.
- D. Le carbone libre se forme après la carburation de presque la moitié du fer.
- E. L'ampleur de la carburation du fer et la quantité de carbone libre formé sont d'autant plus importantes que la température est plus basse.

4.3.5 - Examen au microscope électronique à balayage

La morphologie des échantillons ne dépend que du temps de réduction ; il est presque indépendant de la température (entre 680 et 950°C) et de la composition du mélange réducteur (pour $y > 0,9$). C'est à partir du début de la décomposition de CO que la forme des échantillons change avec la quantité de carbone formé.

Les changements morphologiques au cours de la réduction de l'hématite peuvent être résumés comme suit :

- A. Il y a peu de changement au cours de la réduction de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 et de Fe_3O_4 en Fe_{1-x}O (photos n°1 et 2).
- B. Au début de la réduction de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ en Fe, les grains de fer semblent se fritter. Par contre les grains de la wüstite* semblent garder plus ou moins la forme et les dimensions initiales de l'hématite (photos n°3 et 4).
- C. Le fer produit par la réduction de la wüstite par H_2 a l'aspect fondu, fritté et compact (photo n° 5). Une attaque chimique de courte durée de ce fer a permis de montrer que cette compacité n'est pas uniquement due à la couche externe des grains (photos n°6 et 7).
- D. Pendant la réduction de la wüstite par des mélanges contenant du CO, il arrive parfois, dans certaines conditions, que la couche du fer éclate. Les raisons de ce phénomène ont été expliquées dans les paragraphes 1.3.2. et 4.3.3.3. Sur la photo n° 8, on peut voir l'éclatement de la couche de fer à plusieurs endroits.

* L'analyse chimique et les R.X ont montré que seuls le fer et la wüstite sont présents.

- E. A la fin de la réduction de la wüstite de petits germes en forme de fil apparaissent sur la surface de solides. Ces fils sont rassemblés en forme d'étoile. L'analyse chimique et radiocristallographique prouvent l'existence de fer, de cémentite et de traces de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ et de carbone. Il semble donc que ces germes soient du carbone (photo n° 9).
- F. Ces germes se développent en forme de fil ayant une longueur de quelques dizaines de microns et un diamètre de l'ordre de 1 à 2 μ . (cf. photos n° 10, 11 et 12). Il est difficile de préciser si ces fils ont une origine dans la masse de solide. Cet échantillon a subi une oxydation sélective sous une pression d'oxygène pour laquelle le fer ne s'oxyde pas, à la même température de sa réduction, par un mélange H_2 - H_2O . Cette oxydation sélective permet la gazification du carbone et la décomposition du carbure de fer. L'examen du même échantillon, après ce traitement, montre l'absence totale de fil ou de squelette des fils (photos n° 13 et 14). Ceci prouve que ces fils sont du carbure de fer ou du carbone. Cependant, l'absence des squelettes des fils ne prouve pas que ces fils sont en carbone. Néanmoins, la forme des fils est en faveur de l'hypothèse qu'ils sont des filaments de carbone et non pas des trichites ou whiskers de Fe_3C .
- G. Aux forts degrés de carburation les formes simples de fils se compliquent et leurs dimensions sont agrandies (photo n° 15).

4.4 - Réduction d'un aggloméré Lorrain

Certains aspects de la réduction de l'aggloméré RB-3 ressemblent à ceux de la réduction de l'hématite Merck. Ce sont les suivants :

- A. La vitesse de réduction est peu sensible à l'augmentation de la température
- B. La décomposition de CO passe par un maximum en fonction de n à une valeur voisine de 0,25
- C. L'influence la plus favorable de l'addition de H_2 à CO est constatée dans la gamme de n qui varie de 0 à 0,25. Au-delà de $n \approx 0,25$, cette

influence est de moins en moins intéressante jusque $n \approx 0,75$.

- D. La réduction de Fe_3O_4 en Fe_{1-x}O ou de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ en Fe est conditionnée par la disparition quasi totale de Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 .

Cependant, la réduction de l'aggloméré (RB-3) diffère de la réduction de l'hématite Merck par les points suivants :

- A. La vitesse de réduction de Fe_2O_3 est plus grande que celle de l'aggloméré Lorrain. De plus, la réduction de Fe_2O_3 est plus complète que celle de l'aggloméré RB-3. Ceci est dû à la présence de constituants thermodynamiquement et cinétiquement plus irréductibles.
- B. La formation massive de carbone à 680°C , pendant la réduction de l'aggloméré (RB-3), ne permet pas d'atteindre la réduction complète (fig. 29).

4.5 - Conclusions

- A. C'est pour n compris entre 0 et 0,25 que se manifeste l'influence la plus favorable de l'addition de H_2 à CO . Au-delà de $n \approx 0,25$ et jusque $n \approx 0,75$, l'addition de H_2 est de moins en moins intéressante.
- B. L'examen au microscope électronique à balayage a permis de confirmer la théorie selon laquelle le carbone fait éclater la couche de fer compacte vers la fin de la réduction (cf. photo 8). De là résulte l'influence favorable du carbone (ou de la cémentite) sur la vitesse de réduction (cf. fig. 28).
- C. La dismutation de CO passe par un maximum en fonction de la teneur en H_2 au voisinage de $n \approx 0,1$ pour Fe_2O_3 et de 0,25 pour l'aggloméré Lorrain.
- D. La réduction de Fe_3O_4 en Fe_{1-x}O ne commence qu'après la réduction quasi totale de Fe_2O_3 . De même, la réduction de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ en Fe est conditionnée par la disparition quasi totale de Fe_3O_4 .

- E. La vitesse de réduction de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ en Fe est plus faible que celles de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 ou Fe_3O_4 en Fe_{1-x}O .
- F. La vitesse de réduction, de la poudre d'hématite, évolue très peu en fonction de la température. Il semble que les processus de réduction soient contrôlés par la diffusion à travers la couche limite des gaz adhérents à la surface des solides.
- G. La réduction d'un aggloméré Lorrain est moins complète que celle de Fe_2O_3 . De plus, sa vitesse de réduction est inférieure à celle de Fe_2O_3 . Ceci est dû à la présence des composés du fer plus difficiles à réduire que l'hématite.

Chapitre Cinq

METHODE CONTINUE

Chapitre Cinq

METHODE CONTINUE

5.1 - Réduction de l'hématite par l'hydrogène

Cette série d'expériences a été réalisée pour les buts suivants :

- A. Mettre en évidence les étapes intermédiaires pendant la réduction de l'hématite en fer
- B. Déterminer l'évolution du processus de réduction de la poudre d'hématite en fonction de la température

5.1.1 - Introduction

Les caractéristiques de l'hématite sont exposées au paragraphe 2.1.2.1. La valeur de la surface spécifique (B.E.T.) montre que les particules ont des dimensions moyennes de l'ordre de 1 à 2 μ . L'examen au microscope optique et électronique confirme cette valeur. D'autre part, des mesures du volume poreux ont été faites. Ces mesures confirment que l'hématite est très peu poreuse. Un tel échantillon, pratiquement dénué de porosité intragranulaire, paraît plus favorable à des études cinétiques qu'un même échantillon fritté à haute température dont la porosité résiduelle peut être gênante. En effet, il peut exister une forte hétérogénéité dans la porosité, donc dans la réactivité d'une pastille. Ceci peut être dû au fait que les différentes parties d'une pastille ne sont pas soumises à une pression uniforme au cours du pastillage et présentent, de ce fait, une texture polycristalline variable.

5.1.2 - Conditions opératoires

Plateau : en cuivre
surface $\approx 2,2 \text{ cm}^2$

Echantillon : masse = 10 mg
épaisseur de la couche $\approx 0,1 \text{ mm}$

Gaz : composition : 10 % H_2 + 90 % N_2
Débit : 68 l/h
vitesse linéaire : 2,7 cm/sec

Gamme de température : 340 à 610°C

5.1.3 - Résultats expérimentaux

5.1.3.1 - Description des résultats

Les figures 30, 31 et 32 représentent le degré d'oxydation y (O/Fe) en fonction du temps à différentes températures.

Les courbes obtenues, dans les conditions expérimentales mentionnées ci-dessus, présentent des paliers plus ou moins accentués très reproductibles à toutes les températures étudiées.

A des températures inférieures à 430°C, ils se produisent à un seul endroit. Par contre, à des températures supérieures à 570°C, il y a deux cassures sur la courbe.

Ces paliers se produisent à des degrés d'oxydation d'environ 1,33 et 1,05. Ces valeurs correspondent aux degrés d'oxydation de la magnétite et de la wüstite.

5.1.3.2 - Commentaires

Ces paliers peuvent être attribués à deux causes fondamentales :

- A. La lenteur de l'évacuation de la vapeur d'eau formée peut permettre la réalisation temporaire des conditions proches de celles d'un équilibre entre deux oxydes ou entre la wüstite et le fer.
- B. L'existence d'une germination lente de l'une ou l'autre des phases solides, créant ainsi une période d'induction. Ce phénomène peut être aussi relié en partie à la création d'une très faible pression par-

tielle de vapeur d'eau à l'interface diminuant plus ou moins l'affinité pour la nucléation.

Néanmoins, ici, la deuxième hypothèse semble la plus probable car :

- a. La couche d'oxyde à réduire a une très faible épaisseur et le débit du gaz réducteur est supérieur au débit critique (cf. fig. 33).
- b. La réduction par CO produit les mêmes paliers aux mêmes degrés d'oxydation (fig. 34). Or, les affinités de CO et de H_2 pour la réduction de Fe_2O_3 sont différentes. Cependant, il est difficile de se prononcer avec certitude sur ce point car il n'existe aucune base expérimentale sûre permettant de comparer la germination dans CO et dans H_2 ou l'élimination de CO_2 et de H_2O du solide.
- c. Dans des conditions opératoires qui devraient être plus défavorables vis-à-vis de l'élimination de la vapeur d'eau (température élevée, donc vitesse plus grande) une poudre d'hématite agglomérée donne, à la réduction, une courbe dénuée de paliers ou de cassures (fig. 35).
- d. En réduisant des échantillons de masse dix fois plus élevée, produisant donc beaucoup plus de vapeur d'eau pendant l'unité de temps, on observe les mêmes paliers aux mêmes degrés d'oxydation. Si l'on suppose que l'élimination de la vapeur d'eau est encore plus difficile, la réaction devrait se bloquer à ces degrés d'oxydation pendant des durées de temps différents (fig. 36).
- e. Comme il sera vu plus loin, les énergies d'activation ont des valeurs importantes qui ne peuvent être attribuées à un phénomène physique d'écoulement régulateur.
- f. Ces paliers ont été rarement constatés dans les recherches antérieures à ce travail. La plupart des études ont porté sur des échantillons frittés ou agglomérés. Pendant la réduction de ces échantillons, il y a plusieurs interfaces et de telles périodes sont alors beaucoup plus difficiles à déceler sur les courbes expérimentales. Seuls les chercheurs travaillant à basse température ou sur lit fluidisé ont remarqué ces périodes de germination (53, 63, 64, 65).

5.1.3.3 - Interprétation

Dans ces conditions, ces paliers peuvent être le point de juxtaposition de la fin et du début de deux courbes sigmoïdes. Ces courbes

sigmoïdes peuvent être interprétées de deux manières :

- A. L'apparition du fer n'est pas uniforme. Il se crée au début, sous forme d'îlots isolés, des germes qui par la suite constitueront l'interface réactionnel. L'aire de l'interface s'accroît, ainsi que la vitesse que l'on suppose proportionnelle à cette aire.
- B. Le volume spécifique du fer ($0,127 \text{ ml gr}^{-1}$) étant plus faible que celui de la magnétite ($0,192 \text{ ml gr}^{-1}$) ou celui de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ ($0,175 \text{ ml gr}^{-1}$), la porosité de l'échantillon augmente au cours de la réduction permettant une diffusion plus efficace du gaz réducteur vers les oxydes de fer, de sorte que l'augmentation de vitesse initiale ne serait que le résultat de cette variation de porosité.

Si l'on examine la deuxième hypothèse, il faut donc comparer la variation du volume spécifique du fer et de son oxyde avec celle d'autres métaux et de leurs oxydes.

Tableau XI

Métal	$V^+ \text{ ml gr}^{-1}$	V_R^*
W	0,052	0,37
WO_3	0,140	
Cu	0,112	0,73
CuO	0,154	
Fe	0,127	0,66
Fe_3O_4	0,192	
$\text{Fe}_{0,95}\text{O}$	0,175	
Ni	0,112	0,75
NiO	0,150	
Zn	0,140	0,79
ZnO	0,178	
Pb	0,088	0,84
PbO	0,105	
Cd	0,116	0,94
CdO	0,123	

$$*V_R = \frac{\text{volume spécifique du métal}}{\text{volume spécifique d'oxyde}} ; V^+ : \text{volume spécifique}$$

C'est le tableau XI qui montre les valeurs des volumes spécifiques des métaux et de leurs oxydes. Ainsi, il définit les rapports des

volumes spécifiques du métal et de son oxyde (V_R),

D'après ce tableau, l'augmentation de la porosité, au cours de la réduction, est un phénomène fréquent dans la réduction des oxydes métalliques.

Les valeurs de V_R du cuivre, du nickel et du fer sont très voisines. On est en droit de s'attendre à ce que le fer se comporte d'une manière semblable à celle du nickel ou du cuivre, mis à part les phénomènes du frittage du métal après sa formation.

La première hypothèse est donc la plus probable. Au cours de la réduction des oxydes de fer, les germes forment lentement l'interface réactionnel à l'intérieur de chaque grain, ceci à basse température ($< 424^\circ\text{C}$) et dans les conditions opératoires indiquées au paragraphe 5.1.2. Les courbes sigmoïdes qui caractérisent la réduction de Fe_2O_3 et Fe_3O_4 en Fe ne semblent donc pas dues à la modification des caractéristiques physiques de l'écoulement des gaz liées elles-mêmes à la porosité ou au frittage du métal apparu. Ces courbes sigmoïdes sont donc le résultat d'un ensemble de processus chimiques.

5.1.4 - Analyse cinétique

D'après le paragraphe 5.1.3, les paliers constatés sur les courbes expérimentales (figures 30, 31, 32 et 36) sont liés à la lenteur des processus de germination de la nouvelle phase. De plus, les couches $\text{O/Fe} = f(t)$ traduisent à la fois la naissance et la multiplication des germes et leur croissance jusqu'à constituer un interface continu.

Le mécanisme de la réduction étant complexe, il est difficile d'effectuer une analyse cinétique approfondie de la germination et de la croissance des phases solides mise en jeu. Néanmoins, certains aspects de la cinétique de réduction des oxydes de fer seront exposés ici.

5.4.1.1 - Influence de la température

La figure 37 est une représentation d'ARRHENIUS. On peut remarquer les points suivants :

- A. La vitesse initiale V_0 (la vitesse de la réduction de Fe_2O_3 en Fe_3O_4) suit cette loi dans la gamme de températures étudiées (de 340 à 610°C). Cette réduction a une énergie d'activation égale à $23,4 \pm 0,5 \text{ K.cal.mole}^{-1}$

- Cette continuité laisse supposer qu'un seul groupe de processus contrôle la réduction de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 de 340 à 610°C.
- B. Dans ce diagramme d'ARRHENIUS, les vitesses maximales de la transformation de Fe_3O_4 en Fe se répartissent sur deux droites. L'une (de 340 à 424°C) conduit à une énergie d'activation (E) égale à $23,5 \pm 0,5$ K.cal.mole⁻¹. Dans l'autre, l'énergie d'activation (E) est de l'ordre de $9 \pm 0,2$ K.cal.mole⁻¹.

Ces deux valeurs laissent supposer qu'au moins deux groupes de processus différents régissent la vitesse dans le domaine étudié.

- C. L'évolution de l'énergie d'activation en fonction du degré d'oxydation est indiquée sur le tableau XII.

Tableau XII

y = O/Fe	1,425	0,85	0,75	0,65	0,45	0,2
$E_{(340-420^\circ\text{C})}$ K.cal.mole ⁻¹	23,4	23,6	24,2	23,5	26,8	26,3
$E_{(430-600^\circ\text{C})}$ K.cal.mole ⁻¹	23,4	9,1	9,4	9,1	9,0	9,1

Cette évolution est très faible. Néanmoins, lorsque la réduction est suffisamment avancée ($y < 0,5$), on peut penser que la valeur de l'incrément thermique (de l'ordre de 27 K.cal.mole⁻¹) est la plus proche de celle correspondant à la croissance interfaciale (37).

Cette valeur est largement supérieure à celle de la littérature. La plupart des auteurs signalent en effet des valeurs de l'ordre de 15 K.cal.mole⁻¹, ou même inférieures, pour la réduction des agglomérés ou frittés de Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 à moins de 570°C (29, 48, 49, 79, 80). Seules quelques publications indiquent des valeurs voisines de 20 K.cal.mole⁻¹ (40, 80, 82).

5.1.4.2 - Discussion sur l'influence de la température

5.1.4.2.1 - Valeurs anormales de l'énergie d'activation

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer les valeurs élevées de l'énergie d'activation globale.

- A. Un effet catalytique de la nacelle en cuivre favorisant la germination des solides
- B. L'utilisation de poudre inconsolidée à la place d'aggloméré ou de fritté d'hématite

La première hypothèse ne peut être retenue car un effet catalytique se traduirait par une modification de la réactivité et de l'énergie d'activation globale lorsque la masse de l'échantillon varie de 10 à 100 mg puisqu'alors le recouvrement du plateau de cuivre est différent.

Tableau XIII

y = O/Fe	1,425	0,85	0,75	0,65	0,45	0,2
$E_{10 \text{ mg}(340-420^{\circ}\text{C})} \text{ K.cal.mole}^{-1}$	23,4	23,6	24,2	23,5	26,8	26,3
$E_{100 \text{ mg}(340-420^{\circ}\text{C})} \text{ K.cal.mole}^{-1}$	23,2	22,7	19,8	21	20,8	22,4
$E_{10 \text{ mg}(430-610^{\circ}\text{C})} \text{ K.cal.mole}^{-1}$	23,4	9,1	9,4	9,1	9,0	9,1
$E_{100 \text{ mg}(430-610^{\circ}\text{C})} \text{ K.cal.mole}^{-1}$	23,2	9,1	9,2	8,3	6,8	4,1

Or d'après le tableau XIII, les valeurs de l'énergie d'activation, à divers degrés d'oxydation, sont du même ordre de grandeur pour les deux séries d'expériences. Cependant, une différence assez nette se manifeste au fur et à mesure que la réduction progresse. Cette différence peut être attribuée aux modifications dans les conditions d'écoulement de la vapeur d'eau lorsque la réaction est très avancée.

Il semble donc que la catalyse n'a pas d'influence importante sur la vitesse de réduction.

Pour vérifier la deuxième hypothèse, quatre cubes d'hématite ont été préparés et réduits de la façon suivante :

- La poudre d'hématite a été mélangée avec 3 % d'eau
- La pâte a été pressée sous forme de cylindre ($2,5 \text{ t.cm}^{-2}$)
- Ce cylindre a été chauffé à l'air à une vitesse de $100^{\circ}\text{C h}^{-1}$, maintenue à 1400°C pendant 24 h, refroidi à une vitesse de $50^{\circ}\text{C h}^{-1}$.

- d. L'examen radiocristallographique a révélé que l'échantillon est constitué entièrement de Fe_2O_3
- e. Quatre cubes ont été taillés dans ce cylindre. Le poids de chacun est de l'ordre de 100 mg
- f. Ces cubes sont réduits dans les conditions expérimentales indiquées au paragraphe 5.1.2 mais avec une gamme de températures de 640 à 950°C (cette gamme est la plus courante dans les travaux effectués sur la réduction des oxydes de fer)

La figure 35 montre l'allure des courbes cinétiques, qui, contrairement à celles que l'on obtient avec la poudre d'hématite (figures : 30, 31, 32 et 36), sont parfaitement monotones.

Le tableau XIV montre que la valeur de l'énergie d'activation de l'ordre de $31 \pm 2 \text{ K.cal.mole}^{-1}$ initialement, se stabilise rapidement à $13,5 \pm 0,5 \text{ K.cal.mole}^{-1}$. Cette dernière valeur est proche de celles généralement admises dans la littérature ($15 \text{ K.cal.mole}^{-1}$).

Tableau XIV

$y = \frac{O}{\text{Fe}}$	1,425	1,1	0,9	0,5	0,2
E	31	14	13,9	13,1	13,5

La deuxième hypothèse est donc valable. La valeur de $23,5 \pm 0,5 \text{ K.cal.mole}^{-1}$ est plus proche de la valeur réelle de l'énergie d'activation de la réduction de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 et Fe_3O_4 en Fe.

Les valeurs voisines de 15 K.cal.mole , trouvées par d'autres auteurs, traduisent probablement que la réduction est contrôlée par un régime mixte de diffusion et de réaction chimique. Ceci sera prouvé ultérieurement.

5.1.4.2.2 - Signification de la température 424°C

Il est difficile de donner une signification précise à cette température de 424°C, température de transition entre les deux domaines caractérisés par des énergies d'activation différentes.

On pourrait supposer qu'elle correspond à l'apparition de la wüstite. En effet des faibles quantités de wüstite métastable ont été décelées à 450°C à la fois par les rayons X et par analyse thermomagnétique en réduisant Fe_2O_3 par H_2 . Un résultat analogue a été trouvé par LLOYD et AMUNDSON (64), en réduisant Fe_2O_3 en lit fluidisé. Ces auteurs attribuent cette apparition de la wüstite à une trempe plus efficace.

Néanmoins, le diagramme de CHAUDRON montre que ce n'est qu'au-dessus de 570°C que la réduction de Fe_3O_4 en Fe se fait par l'intermédiaire de la wüstite. De nombreux auteurs confirment que cette température est de l'ordre de 575°C (49, 80).

L'obtention de la wüstite dans ces conditions pourrait être attribuée à une mesure erronée de la température. Or, l'utilisation de 4 thermocouples prouve que la différence maximale de la mesure est de l'ordre de $\pm 2^\circ\text{C}$ à 500°C.

Une deuxième hypothèse consiste à admettre qu'au-dessus de 424°C l'accumulation de la vapeur d'eau provoquerait une modification du processus régulateur de la vitesse. En effet, par diminution relative de la vitesse d'écoulement intergranulaire des gaz par rapport à la vitesse de la réaction, la diffusion contrôlerait la réduction et l'énergie d'activation diminuerait. Néanmoins, comme c'est mentionné plus haut, les conditions de l'écoulement intergranulaire ne semblent pas être défavorables.

Une troisième hypothèse consiste à admettre que la température de 424 est celle où le frittage du fer commence à se manifester. En effet, les photos 17 et 18 montrent l'aspect du fer au-dessous et au-dessus de 424°C (cf. § 5.1.5). Il n'est pas impossible que le frittage du fer à des températures supérieures à 424°C soit le responsable de la baisse de l'énergie d'activation et l'apparition de faibles quantités de la wüstite.

On est tenté de conclure que la chute de l'énergie d'activation est due au frittage du fer entraînant une modification de la vitesse d'écoulement intragranulaire des gaz. Cette modification peut aussi provoquer l'apparition de la wüstite métastable à cette température (424°C). Les trois effets (frittage, formation de wüstite et écoulement de la vapeur d'eau) seraient alors liés, sans qu'il soit possible de déterminer lequel entraîne les autres.

5.1.4.2.3 - Comparaison de la valeur de l'énergie d'activation de la réduction de l'oxyde de fer avec celles d'autres oxydes

Il est curieux de trouver presque les mêmes énergies d'activation pour la réduction d'oxydes aussi différents que WO_{3-x} , Fe_2O_3 , $WO_{2,9}$, Fe_3O_4 , NiO et dans des conditions opératoires différentes.

Tableau XV

Auteur	Ref	Oxyde	Produit	Methode	T°C	E ⁺	Mode de germination
L.C. DUFOUR	9	WO_{3-x}	$WO_{2,9}$	ATG	400-800	22,0	naturelle
L.C. DUFOUR	9	$WO_{2,9}$	W	"	400-625	22,5	"
B. DELMON	37	NiO	Ni	lit agité	180-230	23,0	"
N.G. GRAY et al.	80	$Fe_2O_3^*$	Fe	ATG	400-575	23,0	"
Cette étude		Fe_2O_3	Fe_3O_4	ATG	340-610	23,4	"
Cette étude		Fe_3O_4	Fe	ATG	340-424	23,5	"
M.T. POUCHOT et al.	37	CuO	Cu	lit agité	143,5-182	14	"
W. VERHOEVEN et al.	37	CdO	Cd	lit fixe	270-380,5	21	?

(*) Cristaux naturels (minerai de Suède)

(+) E K.cal.mole⁻¹

D'après le tableau XV, on est tenté de conclure que l'énergie d'activation mesurée est celle d'un processus ou groupe de processus commun à tous ces oxydes dans le cas de la non existence préalable à la réduction, de germes.

Ce processus commun peut être la formation de la liaison O-H ou la réaction interfaciale de synthèse de l'eau (114, 115).

Cependant, une étude plus approfondie doit être envisagée pour confirmer cette hypothèse. En effet, certains oxydes métalliques, par exemple CuO , ont une énergie d'activation bien inférieure à celle des oxydes de W, Ni et Fe.

La comparaison de l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la température pour les oxydes de fer et ceux de tungstène est encore curieuse.

Tableau XVI

Auteur	Ref	Oxyde	Produit	Méthode	E ₁	E ₂	Température de transition °C
L.C. DUFOUR	9	WO _{3-x}	WO _{2,9}	ATG	22	22	-
Cette étude		Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	"	23,4	23,4	-
L.C. DUFOUR	9	WO _{2,9}	W	"	22,5	9	625
Cette étude		Fe ₃ O ₄	Fe	"	23,5	9	424
N.B. GRAY et al.	80	Fe ₂ O ₃ *	Fe	"	23	11,7	575
" " "	80	Fe ₂ O ₃	Fe	"	12	9	575
J.M. QUETS et al.	49	Fe ₃ O ₄	Fe	"	14,7	3,2	550

* Cristaux naturels (minerai de Suède)

D'après le tableau XVI, on peut remarquer les points suivants :

a - Le comportement général de la réduction d'un oxyde en métal est le même. C'est-à-dire que le régime chimique domine la réduction jusqu'à une certaine température (température de transition) pour céder la place à un régime mixte ou à un régime de diffusion. Ce comportement ressemble à celui décrit au paragraphe 1.2.2.2 pour la combustion du charbon (61, 62, 116).

b - La réduction d'un oxyde (WO_{3-x} ou Fe₂O₃) en un autre oxyde inférieur (WO_{2,9} ou Fe₃O₄) semble être réglée par la réaction chimique dans une large gamme de température plus importante que celle de la réduction d'un oxyde en métal.

En effet, dans la réduction initiale de WO_{3-x} ou Fe₂O₃ l'oxyde supérieur et l'oxyde réduit n'ont pas eu le temps de se fritter. De plus, la quantité de gaz oxydé est plus faible que pour la réduction

de l'oxyde inférieur en métal. C'est pourquoi le risque d'accumulation de vapeur d'eau (par suite à la fois du frittage et de l'importance quantitative de la production d'eau) est moins important. De fait, la réduction en régime chimique s'étend sur une gamme de températures plus étendue que celle de la réduction d'un oxyde en métal.

5.1.4.3 - Mécanisme

5.1.4.3.1 - Le chemin de la réduction

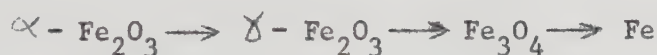
D'après le paragraphe 4.3.4 et quelques examens radiocristallographiques sur des échantillons partiellement réduits, il semble que ce soit un chemin simple.

Tout d'abord, l'examen par R.X. montre que la réduction des oxydes de fer est biphasé. C'est-à-dire que la réduction de Fe_3O_4 ne commence pratiquement qu'après épuisement de Fe_2O_3 ; de même Fe_{1-x}O ne se réduit pas tant qu'il reste de la magnétite (cf. tableaux IX et X). D'autres auteurs ont trouvé le même phénomène (46, 56, 109). Cependant, la plupart des chercheurs trouvent que toutes les phases sont présentes simultanément. Ceci est dû au fait qu'ils utilisent des agglomérés ou des frittés d'oxyde de fer dans lesquels il existe plusieurs interfaces à la fois.

La réduction de l'hématite à basse température passe par les étapes suivantes



Ceci est confirmé par les courbes $\frac{O}{Fe} = f(t)$ (cf. figures 30, 31, 32 et 36). Cependant B. DOBOVISEK et al. (56) suggèrent un chemin plus détaillé



Les courbes expérimentales et l'analyse radiocristallographique ne révèlent pas la présence de $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

A haute température le chemin est un peu plus compliqué



5.1.4.3.2 - Variations du processus régulateur avec la température

La variation de l'énergie d'activation de 23,5 à 9 K.cal.mole⁻¹ indique que deux processus différents régulent la vitesse de l'avancement de l'interface dans chacun des domaines de température considérés.

A basses températures, il semble que le régime chimique soit prédominant. Par contre à des températures supérieures à 424°C, c'est probablement la diffusion qui contrôle la réduction (cf. § 1.2.2.2 et 5.1.4.2.3).

5.1.4.3.3 - Etude de la progression interfaciale

La réduction initiale de Fe₂O₃ en Fe₃O₄, bien qu'elle mette en jeu une importante modification cristallographique, ne provoque pas de bouleversement morphologique décelable au microscope électronique à balayage au niveau des grains dont la taille est assez peu modifiée (photos 16 et 17).

Par la suite la réduction de Fe₃O₄ en Fe ne semble pas faire éclater les grains de Fe₃O₄ (photos 17, 19 et 20). Les germes métalliques paraissent néanmoins se développer autant dans la masse de l'oxyde qu'à sa surface à la faveur de nombreux défauts créés par la réduction initiale Fe₂O₃ → Fe₃O₄.

La loi globale, qui définit le mode de progression de la réduction, s'appliquant le mieux aux courbes expérimentales, semble être la loi linéaire $\left[1 - (1-R)^{1/3} \right] = at + b$ de MAMPSEL, traduisant une progression à vitesse constante de l'interface réactionnel (fig. 40, 41). Néanmoins, cette loi n'est pas suivie au début de chaque transformation, correspondant à la création de l'interface réactionnel par suite d'une germination relativement lente.

Il semble d'autre part qu'un mode de progression par chaînes branchées puisse être envisagé si l'on en juge par l'application de la loi de PROUT et TOMPKINS (figures 38, 39).

Il est difficile de trancher nettement à propos du mode de progression de cette réaction. On manque d'éléments importants permettant de corroborer tel ou tel mode de pénétration de l'interface. (Etude détaillée de l'évolution de l'aire spécifique de chaque solide ; examens microscopiques approfondis, etc...).

Cependant, il semble que la loi de PROUT et TOMPKINS soit la mieux suivie. Ceci est confirmé en partie par la théorie de DELMON-PROUT (37). En effet, les abaques de cette théorie sont en faveur d'une germination en chaînes branchées où les germes filiformes se subdivisent à mesure que la réaction progresse. D'après ces abaques, ce seraient des germes potentiels qui ont une probabilité de recouvrement proportionnelle au volume transformé (figure 42). Cependant, on n'a observé sur aucun échantillon examiné au microscope électronique à balayage, des germes en forme de fils.

Sur les figures 38, 39, 40 et 41, on peut remarquer deux cassures aux degrés d'oxydation voisins de ceux de Fe_3O_4 et $\text{Fe}_{0,88}\text{O}$. C'est sur la figure 40 que l'on observe à 430 et 505°C ces deux cassures. Ceci prouve encore une fois que la réduction de Fe_3O_4 en Fe, à des températures supérieures à 424°C, se fait par l'intermédiaire de la wüstite.

Avant de terminer ce paragraphe, il semble utile de préciser que la réduction des cubes d'hématite ne suit ni la loi de MAMPEL ni la loi de PROUT et TOMPKINS. C'est la loi de SETH et ROSS (45) (cf. § 1.2.2.5 eq. 3) qui semble la mieux suivie. Ceci prouve que la réduction des cubes d'hématite est réglée par deux groupes de processus différents qui sont la réaction chimique et la diffusion (figure 43). Ceci justifie a posteriori l'utilisation de lits de poudres inconsolidées qui conduit à des constantes cinétiques plus caractéristiques de la réaction chimique.

5.1.5 - Examen au microscope électronique à balayage

Quelques échantillons partiellement et complètement réduits par H_2 à basses températures (341 à 470°C) ont été examinés au microscope électronique à balayage.

L'examen d'un échantillon partiellement réduit à 341°C montre que la magnétite et le fer ne semblent pas se fritter (photos 16 et 17). Cependant, l'examen d'un échantillon réduit à 470°C montre que les grains du fer produit se frittent (photo 18). Ils ont l'aspect fondu qui ressemble à ceux trouvés pendant la réduction de Fe_2O_3 à 680 et 812°C (photos 4 et 5). Il semble donc que le frittage du fer commence à une température supérieure à 341°C et inférieure à 470°C.

Les photos n° 19 et 20 montrent la morphologie du Fe après la réduction complète de Fe_2O_3 par H_2 à 341°C . Il semble qu'un début de cristallisation s'amorce à 341°C .

5.1.6 - Conclusions

D'après les paragraphes précédents, on peut conclure que :

- A - Les réductions de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 et Fe_3O_4 en Fe sont séparées par une période de germination.
- B - De même, les réductions de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 , de Fe_3O_4 en Fe_{1-x}O et de Fe_{1-x}O en Fe sont séparées par deux périodes de germination ou induction.
- C - L'allure sigmoïde des courbes expérimentales de la réduction des oxydes de fer n'est pas le résultat d'une augmentation de la porosité au cours de la réduction mais probablement d'un véritable processus chimique.
- D - La réduction de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 est réglée par la réaction chimique dans le domaine de températures de 340 à 610°C . L'énergie d'activation de cette réduction est égale à $23,4 \pm 0,5 \text{ K.cal.mole}^{-1}$.
- E - La réduction de Fe_3O_4 en Fe est réglée par le régime chimique entre 340 et 424°C . Par contre de 424 à 610°C , c'est la diffusion qui régle la vitesse de la réduction de Fe_3O_4 en Fe (par l'intermédiaire ou non de la wüstite). L'énergie d'activation de cette réaction est de l'ordre de $23,5 \pm 0,5 \text{ K.cal.mole}^{-1}$ entre 340 et 424°C . Cette énergie diminue à $9 \pm 0,2 \text{ K.cal.mole}^{-1}$ entre 424 et 610°C .
- F - Il semble que le frittage, ou au moins le début du frittage, du fer se fait entre 341 et 470°C .
- G - Il semble que de faibles quantités de wüstite apparaissent en-dessous de 575°C .
- H - C'est le frittage du fer, responsable ou non de l'apparition de la wüstite, qui défavorise l'écoulement gazeux, par suite de l'existence d'une barrière supplémentaire pour les gaz, à partir de 424°C .

I - Le mécanisme du développement des germes et leur pénétration dans la masse de l'oxyde est complexe et dépend de beaucoup de facteurs. Néanmoins, d'après l'examen microscopique et l'étude analytique de la courbe $y = f(t)$, il semble que les germes métalliques se développent autant dans la masse de l'oxyde qu'à sa surface à la faveur de nombreux défauts créés par la réduction initiale



5.2 - Réduction de la wüstite

Deux séries d'essais ont été effectués :

- Dans la première série, la wüstite est réduite par un mélange de $\text{H}_2 + \text{N}_2$.
- Dans la deuxième série, la wüstite est réduite par des mélanges de $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$.

Les buts de ces essais sont les suivants :

1. Déterminer l'influence de la température sur la réduction de la wüstite par H_2
2. Essayer de déceler le processus régulateur de la réduction par H_2
3. Déterminer l'influence de l'addition de H_2 sur la réduction de la wüstite par CO .

5.2.1 - Etude préliminaire

5.2.1.1 - Influence de la composition de la wüstite sur sa réduction

Le protoxyde de fer a une composition variant de $\text{Fe}_{0,88}^0$ jusque $\text{Fe}_{0,95}^0$. Deux échantillons de wüstite ($\text{Fe}_{0,89}^0$ et $\text{Fe}_{0,95}^0$) ont été réduits à 910°C par un mélange de $\text{H}_2 + \text{N}_2$.

La figure 44 montre que la réduction de $\text{Fe}_{0,89}^0$ en $\text{Fe}_{0,95}^0$ se fait à une vitesse nettement supérieure à celle de la réduction de $\text{Fe}_{0,95}^0$ en Fe . Par contre, la vitesse de la réduction de $\text{Fe}_{0,95}^0$ issu

de la réduction de $\text{Fe}_{0,89}\text{O}$ est sensiblement la même que celle de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$.

Cela signifie que très rapidement (2 min) tout le solide $\text{Fe}_{0,89}\text{O}$ se transforme en $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$. Il est étonnant de constater que la "précipitation" de germes de fer, à partir de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ ne commence que lorsque toute la transformation $\text{Fe}_{0,89}\text{O}$ en $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ a eu lieu, alors qu'on peut penser que la couche de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ formée commence à se réduire avant la réduction complète de $\text{Fe}_{0,89}\text{O}$ en $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$.

Pour éliminer l'influence de la composition de la wüstite sur sa réduction, on a utilisé la wüstite $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$. Comme il pourrait exister initialement sur celle-ci des germes de fer qui fausseraient la reproductibilité d'expériences, on a employé une wüstite ayant une composition légèrement inférieure à la composition limite ($\text{Fe}_{0,937}\text{O}$).

Les caractéristiques de cette wüstite ont été exposées au paragraphe 2.1.2.3.

5.2.1.2 - Influence de la réactivité de la wüstite

Comme il est indiqué au paragraphe 2.1.2.3, la wüstite a été préparée en petite quantité. Les différents lots sont mélangés à l'aide d'un appareil mélangeur de type "turbula" pendant 12 heures.

Les essais préliminaires (figures 45 et 46) montrent que la vitesse de la réduction de la wüstite est extrêmement grande et non reproductible.

Par la suite, pour obtenir une reproductibilité acceptable des essais, on fait subir aux échantillons un traitement thermique sous hélium.

Les figures 45 et 46 montrent l'influence de ce traitement thermique. On peut remarquer que la vitesse augmente avec le taux de réduction dans le cas de l'échantillon non traité. Par contre, cette vitesse diminue continuellement avec l'échantillon traité. Ce phénomène se produit aussi bien dans la réduction par H_2 que dans celle par le mélange $\text{CO} + \text{H}_2$.

Il est certain que le traitement thermique appliqué favorise l'homogénéisation et la cristallisation de la wüstite. Mais en même temps il diminue la réactivité superficielle de l'oxyde ainsi que sa surface spécifique qui passe de 1,47 (8) à $0,78 \text{ m}^2 \text{ gr}^{-1}$.

Le fait que la vitesse, au début de la réaction, est sensiblement la même pour la wüstite traitée ou non, peut avoir une explication possible liée au mode de croissance de germes de fer. En effet, il semble que le mode de croissance de germes de fer issus de la wüstite non traitée soit différente de celle de la wüstite traitée. Ceci sera discuté plus en détail dans les paragraphes suivants.

5.2.2 - Réduction de la wüstite par l'hydrogène

5.2.2.1 - Conditions opératoires

Plateau : en cuivre

surface de plateau $\approx 2,2 \text{ cm}^2$

Echantillon : masse = 100 mg

épaisseur de la couche $\approx 0,1 \text{ mm}$

Gaz : composition : 10 % H_2 + 90 % N_2

débit : $71,5 \text{ lh}^{-1}$

vitesse linéaire : $2,8 \text{ cm sec}^{-1}$

Gamme de températures : 680 à 990°C

5.2.2.2 - Résultats expérimentaux

Les figures 47 et 48 représentent le degré d'oxydation en fonction du temps à différentes températures.

D'après ces figures, on peut constater que les vitesses initiales augmentent régulièrement avec la température. Par contre à partir de $y \leq 0,77$ la vitesse de réduction à 950°C est inférieure à celle de 888°C. Ce ralentissement peut s'interpréter comme suit :

- A 950°C, la couche de fer formée se fritte progressivement et devient de plus en plus imperméable aux gaz, tandis qu'à 888°C une certaine porosité subsiste. Mais ceci suppose un régime mixte (diffusion gazeuse et diffusion dans l'état solide) pendant le début de la réduction, ce qui correspond assez mal à la valeur observée pour l'énergie d'activation. D'où une autre explication possible :

- A température supérieure à 906°C le fer issu de la réduction est du fer α qui se transforme progressivement en fer γ . Il suffit de supposer

que la diffusion de l'oxygène à travers Fe γ est plus lente qu'à travers Fe α pour expliquer le ralentissement observé.

Malheureusement, on manque de données sur les vitesses de diffusion concernées pour valider cette interprétation. Il faudrait également connaître la vitesse de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ du fer dans les conditions expérimentales de la réduction.

Les courbes expérimentales (figures 47 et 48) ont une allure parabolique. Ceci est un caractère de la diffusion à l'état solide. C'est dans le paragraphe suivant que l'on confirme cette observation.

5.2.2.3 - Influence de la température

La figure 49 est une représentation de la loi d'ARRHENIUS. On a tracé l'évolution de la vitesse, à différents degrés d'oxydation, en fonction de $T \times 10^{-3} \text{°K}$. Les coefficients angulaires de ces droites, à des températures inférieures à 900°C, sont résumés dans le tableau XVII.

Tableau XVII

y = O/Fe	1,01	0,80	0,59	0,37	0,16	0,09
E	48	48,4	48,8	49,6	47	48

L'énergie d'activation du début de la réduction de wüstite en fer, de 680 à 990°C, est égale à $48 \pm 1 \text{ K.cal.mole}^{-1}$. Au fur et à mesure que la réduction progresse une discontinuité de la vitesse, aux alentours de 900°C, apparaît. A des températures inférieures à 900°C, on obtient une énergie d'activation moyenne égale à $48,3 \pm 1,2 \text{ K.cal.mole}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec celles obtenues par d'autres chercheurs (36,111) dans le cas où le processus régulateur est la diffusion à l'état solide.

Au-dessous de 906°C, la valeur de l'énergie d'activation, d'après les auteurs précédents, est généralement supérieure à celles obtenues en dessous de 906°C. Elle augmente de 53 (111) ou 57 (36) à $62 \text{ K.cal.mole}^{-1}$. Or l'énergie d'activation obtenue, à des températures supérieures à 906°C, dans cette étude est de l'ordre de $130 \text{ K.cal.mole}^{-1}$.

Cette valeur est le double de la valeur généralement admise dans la littérature. Cependant, le nombre des points expérimentaux ne permet pas d'affirmer avec certitude la valeur de $130 \text{ K.cal.mole}^{-1}$.

5.2.2.4 - Processus régulateur de la vitesse

La diffusion à l'état solide semble être le processus régulateur de la réduction de wüstite dans les conditions opératoires indiquées au paragraphe 5.2.2.1. C'est la formation d'une couche compacte du fer qui est responsable d'un tel mécanisme (cf. § 1.2.2.6.3).

Il faut alors admettre que l'oxygène doit diffuser à travers le fer, probablement sous forme atomique, avec une vitesse très faible par rapport aux vitesses des processus aux interfaces interne et externe.

La diffusion à l'état solide peut être :

en surface (110) : due à la circulation des molécules d'atomes ou d'ions
sur la surface des joints de grains du fer
en volume : due aux défauts de structure de solide

Cependant, on ne dispose pas des éléments qui permettent de trancher en faveur de la diffusion en surface ou en volume.

5.2.2.5 - Conclusions

- 1 - La vitesse de la réduction de $\text{Fe}_{0,88}\text{O}$ en $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ est supérieure à celle de la réduction de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ en Fe.
- 2 - Aux températures inférieures à 900°C , la réduction de la wüstite par H_2 est caractérisée par une énergie d'activation égale à $48 \pm 1,2 \text{ K.cal.mole}^{-1}$.
- 3 - Le processus régulateur de la réduction de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ en Fe est la diffusion à l'état solide.

5.2.3 - Réduction de la wüstite par des mélanges réducteurs contenant $\text{CO} + \text{H}_2$

Dans cette série, la wüstite est réduite par différents mélanges gazeux contenant 40 % $\text{CO} + \text{H}_2$ et 60 % N_2 . Ces mélanges ont été caractérisés par le titre en H_2 (n) qui varie de 0 à 1.

5.2.3.1 - Conditions opératoires

Plateau : en cuivre

surface de plateau $\approx 2,2 \text{ cm}^2$

Echantillon : masse = 100 mg

épaisseur de la couche $\approx 0,1 \text{ mm}$

Gaz : composition : 40 % (CO + H₂) + 60 % N₂

débit : 93 l h⁻¹

vitesse linéaire : 3,66 cm sec⁻¹

Température : 950°C

5.2.3.2 - Etude préliminaire

A 910°C, la wüstite est réduite avec des mélanges ayant n égal à 0, 0,5 et 1. La figure 50 représente l'évolution de y en fonction du temps. Le tableau XVIII résume les vitesses de réduction, avec les mélanges ayant n = 0,5 et 1, par rapport à celle de l'oxyde de carbone à différents degrés de réduction. Ces vitesses relatives seront désignées par $\rho_{0,5}$ et ρ_1 . Le dernier rang de ce tableau montre l'évolution de la vitesse de réduction par CO, à différents degrés d'oxydation par rapport à $(\rho_0)_{y=0,96}$ qui est égale à $0,019 \frac{\text{atome gramme O}}{\text{atome gramme Fe}} \text{ mn}^{-1}$. Ces vitesses relatives sont légèrement inférieures aux vitesses réelles car aucune correction pour tenir compte de la dismutation de CO n'a été faite. C'est-à-dire que vers la fin de la réduction, pour des temps supérieurs ou, au moins égaux à 1 heure à 910°C, les courbes cinétiques thermogravimétriques traduisent non seulement la réduction mais aussi le dépôt de carbone ; d'où une diminution apparente de la vitesse réelle de réduction.

Tableau XVIII

$\rho \backslash y$	0,96	0,75	0,53	0,32	0,16
ρ_0	1	1	1	1	1
$\rho_{0,5}$	9,8	0,96	0,75	0,43	-
ρ_1	13,4	4,7	2,14	0,22	0,08
ρ_0	1	1,14	0,92	0,62	0,42

D'après la figure 50 et le tableau XVIII on peut constater que :

A - La vitesse de la réduction par CO évolue peu en fonction de y . On peut remarquer sur la figure 50 que la réduction par CO suit un régime linéaire. C'est la formation d'une couche poreuse qui favorise cette évolution.

B - ρ_1 varie de 13,4 à 0,08. Ceci est dû à la formation d'une couche compacte de fer par H_2 (36) (cf. § 1.3.2). La figure 50 montre que la réduction par H_2 suit un régime parabolique.

C - Le mélange ayant $n = 0,5$ réduit la wüstite d'une façon intermédiaire à celles des CO et H_2 .

5.2.3.3 - Résultats et discussion

Les tableaux suivants (XIX, XX et XXI) donnent les vitesses de réduction à différents degrés d'avancement. Les nombres indiqués sont les vitesses relatives par rapport à des références qui sont :

- tableau XIX : la vitesse de réduction par CO pur à $y = 0,96$
(deux paramètres n et y)
- tableau XX : les vitesses de réduction par CO pur à différents y
- tableau XXI : les vitesses de réduction par les différents mélanges gazeux à $y = 0,96$.

Les figures 51 et 52 représentent les courbes cinétiques pour les mélanges ayant n égal à 0, 0,5 et 1.

Tableau XIX

$\rho \backslash y$	0,96	0,75	0,53	0,32	0,16
ρ_0	1	0,29	0,13	0,07	0,04
$\rho_{0,25}$	2,25	0,30	0,13	0,08	0,05
$\rho_{0,50}$	3	0,53	0,15	0,10	0,04
$\rho_{0,75}$	4,28	1,03	0,19	0,06	0,03
$\rho_{1,00}$	5,46	2,28	0,22	0,08	0,02

D'après les tableaux XIX et XX, on peut remarquer que pour $y \geq 0,53$ l'addition de H_2 , aux mélanges contenant CO, augmente la vitesse de réduction par ceux-ci. Cette augmentation de vitesse est significative pour $y \geq 0,75$. Par contre, au fur et à mesure que la réduction progresse, les mélanges contenant H_2 ont des vitesses presque égales, ou même, inférieures, à celles obtenues par CO.

Tableau XX

ρ \ y	0,96	0,75	0,53	0,32	0,16
ρ_0	1	1	1	1	1
$\rho_{0,25}$	2,25	1,05	1,02	1,03	1,14
$\rho_{0,50}$	3	1,82	1,11	1,38	0,96
$\rho_{0,75}$	4,28	3,56	1,44	0,87	0,72
ρ_1	5,46	7,84	1,64	1,10	0,54

L'évolution de la vitesse de réduction, pour le même mélange gazeux à différents y et par rapport à celle de $y = 0,96$, tableau XXI, montre que la baisse de vitesse relative est générale pour tous les mélanges.

Tableau XXI

n \ y	0,96	0,75	0,53	0,32	0,16
0	1	0,290	0,130	0,074	0,043
0,25	1	0,136	0,059	0,034	0,022
0,50	1	0,177	0,049	0,034	0,014
0,75	1	0,240	0,044	0,015	0,007
1,00	1	0,420	0,040	0,015	0,004

Cependant, cette baisse de la vitesse relative, pour $y < 0,6$, est plus importante au fur et à mesure que le mélange s'enrichit en H_2 .

Il est clair que le pouvoir réducteur du mélange n'est mesuré qu'au début de la réduction. Les vitesses mesurées à $y < 0,6$ sont la somme de plusieurs vitesses de signes différents. Ceci est dû à l'influence :

- des caractéristiques physiques de la couche de fer formée pendant la réduction
- des propriétés physiques du mélange réducteur sur la diffusion à l'état solide
- etc...

5.2.3.4 - Examen au microscope électronique à balayage

La wüstite et les échantillons réduits par les mélanges $H_2 + CO$ ont été examinés. On peut remarquer les points suivants :

- A. La wüstite traitée est en forme de boules (photos n° 21 et 22). Sur la photo n° 21 coexistent des zones où la morphologie des cristallites correspond, au moins en partie, à des octaèdres, avec des zones peuplées de boules nettement plus grosses que ces cristallites. Il semble donc que le traitement transforme la wüstite de telle sorte que les cristallites se frittent en boules plus grosses.
- B. La wüstite partiellement réduite par H_2 n'a pas la forme en boules. On remarque d'autre part quelques bâtons sur les photos n° 23 et 24.
- C. La photo n° 25 représente la morphologie du fer produit par la réduction de la wüstite à $950^\circ C$ par CO . L'aspect du fer fritté ressemble à celui obtenu dans la réduction de Fe_2O_3 (photo n° 4). Cependant, il diffère de ce dernier par la présence d'un grand nombre de bâtons. Ces bâtons peuvent être du fer ou du carbure de fer. Ces bâtons prennent leur origine dans la masse (photos n° 26 à 29).
- D. Les échantillons réduits par des mélanges $CO + H_2$ sont caractérisés par la présence de très peu de bâtons (photos n° 30 à 32).
- E. L'échantillon réduit par H_2 a peu de bâtons (photos n° 33 et 34). La photo n° 34 montre encore une fois l'aspect du fer fondu et fritté de cet échantillon.

F. La comparaison entre les photos n° 27 et 34 montre que la surface du fer obtenu par la réduction avec CO est moins compacte et plus fissurée que celle obtenue par la réduction avec H_2 .

Il semble que ces bâtons soient, au moins en partie, des trichites ou des whiskers du fer pour les raisons suivantes :

- a. La présence des bâtons pendant et à la fin de la réduction de $Fe_{0,95}O$ par H_2 confirme que ces bâtons sont en fer. Ceci ne confirme pas que tous les bâtons obtenus pendant la réduction avec CO soient en fer (photos n° 23, 24 et 33, 34).
- b. Ces bâtons prennent leur origine dans la masse du fer (photos n° 27, 28, 29, 31, 33).
- c. Ils ont une forme régulière avec quelquefois des modifications angulaires nettes dans leur croissance (photos n° 29 et 34).

Cependant, on manque, jusqu'ici, de moyens techniques pour confirmer la présence des trichites.

5.2.3.5 - Conclusions

- A - La vitesse de réduction de la wüstite par CO évolue peu en fonction de y . La progression de l'interface réactionnel ou de la réduction suit un régime linéaire. Ceci est dû aux propriétés physiques de la couche du fer poreuse produite pendant la réduction avec CO (cf. § 1.3.2 et 4.3.3.3).
- B - La vitesse de réduction de $Fe_{0,95}O$ par H_2 diminue vite en fonction de y . La progression de la réduction ou de l'interface réactionnel suit un régime parabolique. Ceci confirme que la réduction de $Fe_{0,95}O$ par H_2 est réglée par la diffusion à l'état solide (cf. § 1.2.2.6.3).
- C - Pour y qui varie de 1,067 à $\approx 0,75$, l'addition de H_2 augmente la vitesse de réduction. Cependant, au fur et à mesure que la réduction progresse ($y < 0,6$) la baisse de la vitesse relative est fonction du titre en H_2 du mélange réducteur.

D - Pendant la réduction de la wüstite en fer à 950°C, un certain nombre de bâtons se forment. Il semble que ces bâtons soient, au moins en partie, des trichites du fer. Ils sont nombreux dans le cas de la réduction par CO, peu nombreux avec H₂ comme gaz réducteur et très peu dans le cas de la réduction par CO + H₂.

Conclusion

Conclusion

A - La méthode à contre-courant a permis d'établir les points suivants :

1. De l'hématite jusqu'au fer, la réduction se fait par étapes via les oxydes intermédiaires : magnétite et wüstite, ceci pratiquement sans zone de recouvrement. Les bonnes conditions de la réduction à contre-courant en sont la cause.
2. La vitesse de réduction globale est plus grande avec H_2 qu'avec CO. En particulier, la vitesse de la transformation de la wüstite en fer par H_2 ou les mélanges riches en H_2 est plus grande que celle obtenue par CO ou les mélanges riches en CO.
3. Le rendement de la réduction passe par un maximum en fonction du titre n de l'hydrogène. Ainsi, lorsque n passe de 0 à 0,25 le rendement augmente de 0,83 à 0,94.
4. Le degré de carburation passe par un maximum quand on l'exprime en fonction du titre n de H_2 dans le mélange gazeux réducteur.

Cette méthode permet de déterminer que le titre en hydrogène optimal se situe aux environs de 0,5 et montre simultanément le caractère catalytique de l'hydrogène dans la dismutation de CO.

Cependant, la dismutation de l'oxyde de carbone, phénomène propre à la méthode et qui n'existe pas dans le haut-fourneau, gêne beaucoup l'interprétation des résultats, particulièrement pour $n > 0,25$. La méthode à contre-courant est donc mal adaptée à l'étude des fortes teneurs en hydrogène. Il en résulte que le maximum expérimental du rendement de la réduction peut tenir, en fait, au dispositif expérimental.

D'autre part, la quantité maximale de fuel injecté aux tuyères du haut-fourneau est actuellement limitée à environ 150 kg fuel/t fonte. La raison essentielle en est que, au-delà de cette quantité, le fuel brûle difficilement en provoquant des dépôts de suie; ce qui entraîne une baisse sensible du taux de remplacement du coke par le fuel. La teneur en hydrogène du gaz d'étalement plafonne donc à des valeurs voisines de 10 %, ce qui donne une valeur de n de l'ordre de 0,25.

Dans le domaine de $n < 0,25$, la méthode à contre-courant donne des résultats valables et montre que l'hydrogène améliore nettement le rendement de la réduction.

B - La méthode discontinue confirme les conclusions 1, 2 et 4 et précise les points suivants :

1. Le maximum du dépôt de carbone en fonction de n est déplacé de 0,5 à 0,25 pour l'aggloméré en passant de la première à la seconde méthode. Pour l'hématite il tombe à 0,10.
2. La réduction de l'hématite en fer passe encore par les mêmes oxydes intermédiaires ; le solide demeure biphasé mais une période de germination apparaît d'une étape à l'autre.
3. Aux températures de 680 à 812°C, le carbone favorise la fin de la réduction en faisant éclater la couche de fer compacte conformément à une théorie due à WIBERG. Le microscope électronique à balayage en donne une confirmation directe (photo n° 8).
4. La réduction de l'hématite, plus rapide et plus complète que celle de l'aggloméré, augmente assez peu avec la température, procédant vraisemblablement d'un phénomène de diffusion gazeuse.
5. Le dépôt de carbone, dans certaines conditions expérimentales, se fait sous forme de filaments de l'ordre de $1 \times 10 \mu$ (photos n° 10, 11, 12).

D'autre part, il faut noter que, contrairement à ce qui est observé dans la méthode à contre-courant, le rendement en fonction de n ne passe plus par un maximum.

Les points 2 et 4 méritant d'être confirmés et analysés plus en détail justifient l'utilisation de la méthode suivante.

C - La méthode continue a non seulement confirmé ces deux points mais aussi apporté d'autres conclusions :

1. Les conditions expérimentales réalisées ici ont permis d'isoler les constantes cinétiques, plus proches de la réalité que dans les travaux antérieurs, de la croissance interfaciale dans les transformations $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}$, l'énergie d'activation dans les deux cas valant $23,5 \text{ K.cal.mole}^{-1}$. Par contre, de 424 à 610°C , c'est le transfert de matière, ou diffusion gazeuse, qui devient prépondérant pour la réduction de Fe_3O_4 ou de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ en fer tandis que l'étape $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ continue à être réglée par l'acte chimique.

Une telle évolution du mécanisme de la réduction, bien que connue dans d'autres domaines, comme la combustion du carbone (61, 62, 114), n'avait guère été mentionnée dans le cas des oxydes de fer.

2. Plusieurs oxydes assez divers présentent une énergie d'activation de réduction par l'hydrogène proche de celle trouvée ici pour Fe_2O_3 . Il y aurait donc un processus commun à tous ces cas qui pourrait être la formation des liaisons O-H ou la réaction interfaciale de synthèse de l'eau (115, 116).

3. A température plus élevée, de 680 à 990°C , c'est la diffusion dans l'état solide qui constitue le processus régulateur de la réduction de la wüstite par H_2 , l'énergie d'activation valant $48 \text{ K.cal.mole}^{-1}$, tandis qu'avec CO la cinétique est linéaire. Ces différences de comportement tiennent aux propriétés physiques des différentes couches de fer.

4. Le microscope électronique à balayage révèle la présence de bâtonnets qui sont vraisemblablement des trichites de fer. L'oxyde de carbone favorise leur nombre, mais dans l'hydrogène ils sont également présents (photos n° 25 à 34).

5. Enfin, deux résultats un peu inattendus : de faibles quantités de wüstite se forment transitoirement bien en-dessous de 570°C ; et d'autre part, le frittage du fer est déjà notable en-dessous de 470°C (photos n° 17 et 18), c'est-à-dire nettement plus bas qu'on ne l'admettait jusqu'ici.

A côté de cet ensemble de résultats, un certain nombre de questions sont apparues ou restent encore posées :

1. Pourquoi le maximum de dismutation de l'oxyde de carbone varie d'un oxyde à l'autre ? Y-a-t-il une relation entre ce maximum et la teneur optimale en H_2 ? Il est vraisemblable que la réponse se trouvera dans une connaissance plus détaillée de l'état solide et particulièrement de sa surface, étant donné le caractère catalytique du phénomène.
2. Comment se réduisent les oxydes combinés du fer (fayalite, hercynite, ferrites de calcium... etc) en utilisant toujours ces mélanges gazeux réducteurs de titre variable en hydrogène ?
3. Le point commun relevé ci-dessus entre les cinétiques de réduction d'oxydes assez différents nécessite des recherches complémentaires.
4. Enfin, quel est le mécanisme de formation des trichites ? Et quel rôle jouent-elles dans la réduction ? Quelles conditions expérimentales, en dehors de celles observées, interviennent et comment modifier ces trichites ?

Ce travail, par les quelques résultats qu'il présente et par les questions non résolues qu'il contribue à poser, montre une fois de plus que dans le domaine abordé comme dans bien d'autres, développements technologiques et recherches fondamentales ne peuvent se séparer.

Figures

%. volume

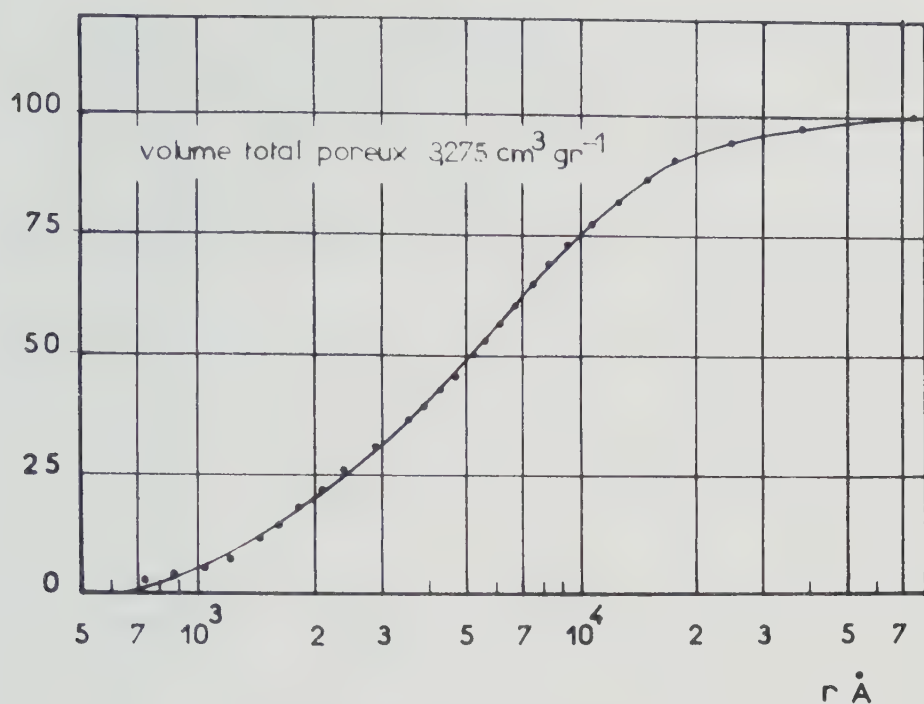


Figure 1 : Variation du pourcentage de volume poreux en fonction du diamètre des pores

$$\frac{\Delta V}{\Delta r} 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ gr}^{-1} \text{ Å}^{-1}$$

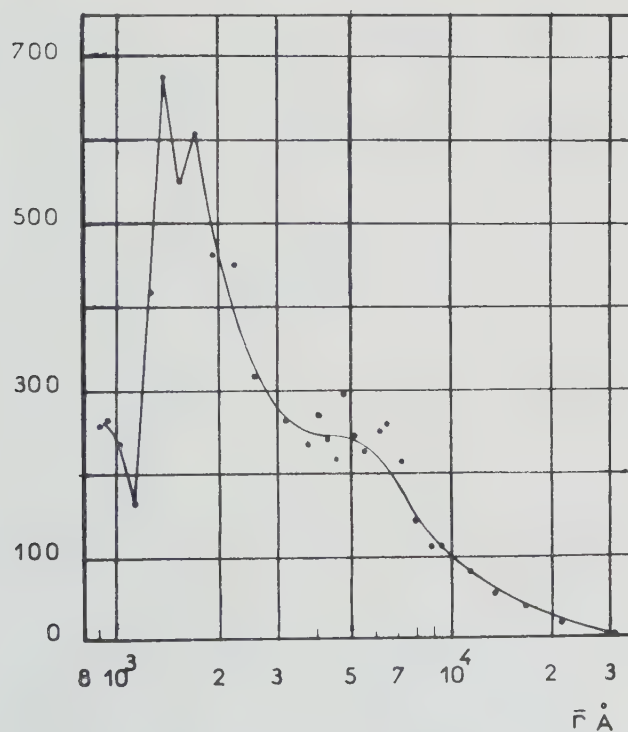


Figure 2 : Répartition de surface des pores en fonction de leurs diamètres moyens

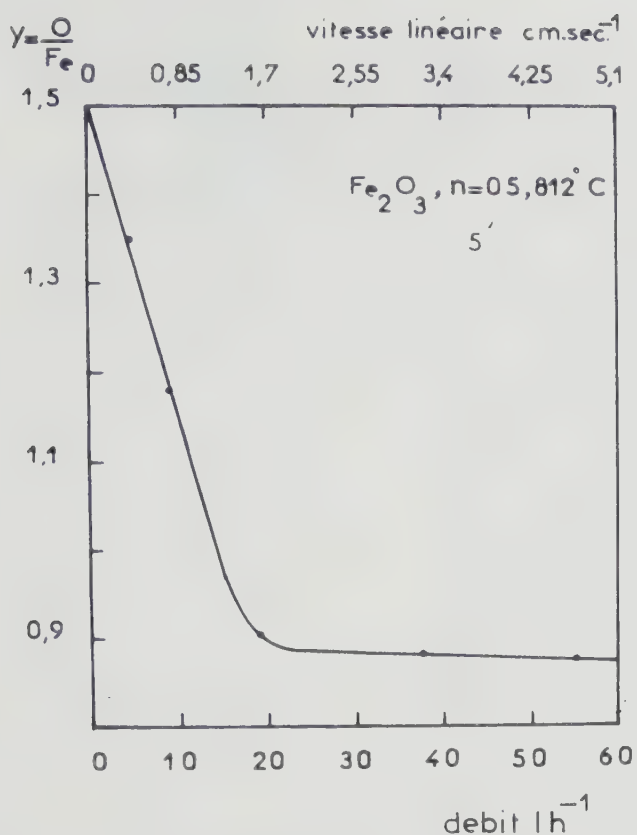


Figure 3 : Evolution du degré d'oxydation en fonction du débit du mélange réducteur

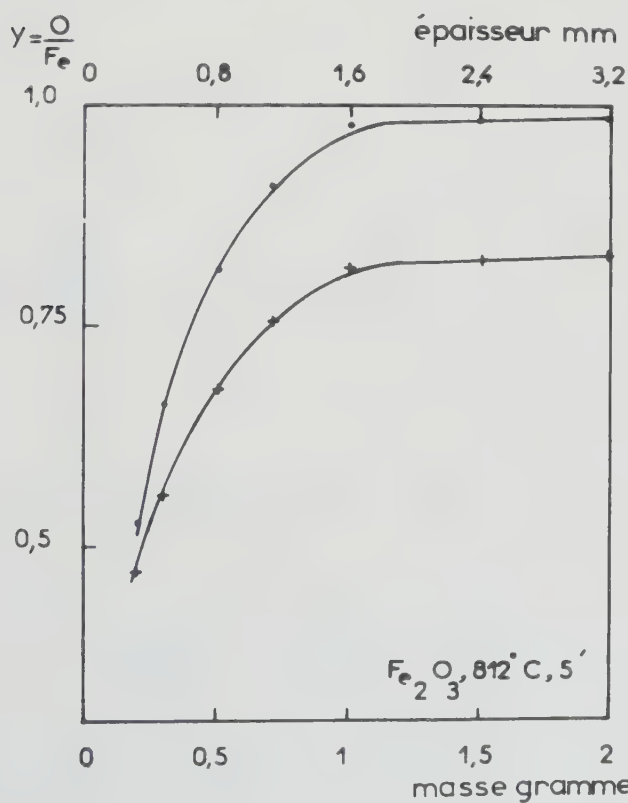
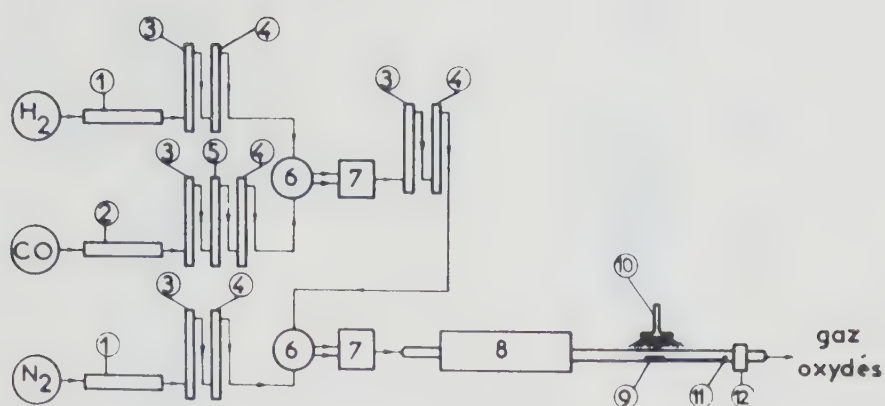


Figure 4 : Evolution du degré d'oxydation en fonction de la masse de l'échantillon



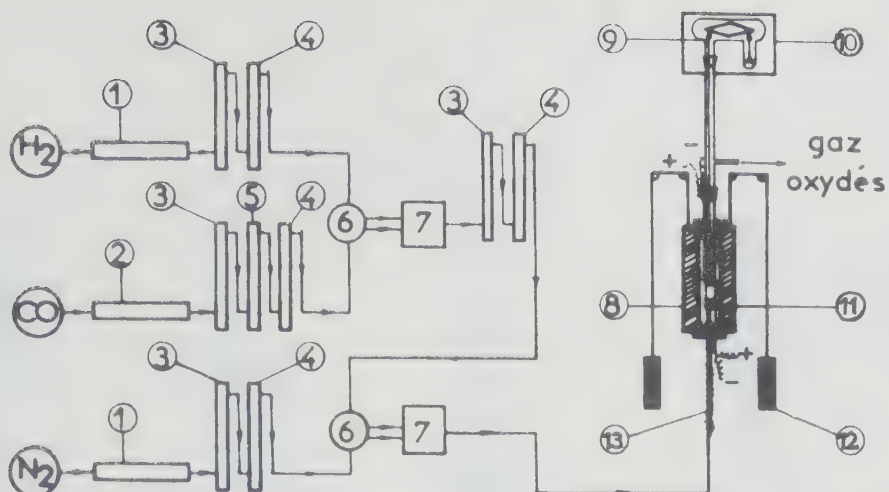
- | | |
|------------------------------|--|
| ① Four à cuivre, 500°C | ② Four à laine de quartz, 300°C |
| ③ Colonne de CaSO_4 | ④ Colonne de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ |
| ⑤ Colonne d'amiante sodé | ⑥ Régulateur de pression |
| ⑦ Pompe Wösthoff | ⑧ Four laboratoire |
| ⑨ Porte nacelle | ⑩ Dispositif de trempe |
| ⑪ Noyau magnétique | ⑫ Bobine électromagnétique mobile |

Figure 5 : Méthode discontinue (M.D)



- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------|
| ① colonne de P_2O_5 | ② colonne d'amiante sodé |
| ③ four à baguettes. 1150°C | ④ four à CuO . 500°C |
| ⑤ détecteur de CO (tube Dräger) | |

Figure 6 : Appareil de dosage du carbone



de 1 à 8 voir figure 1

⑨ thermobalance CAHN

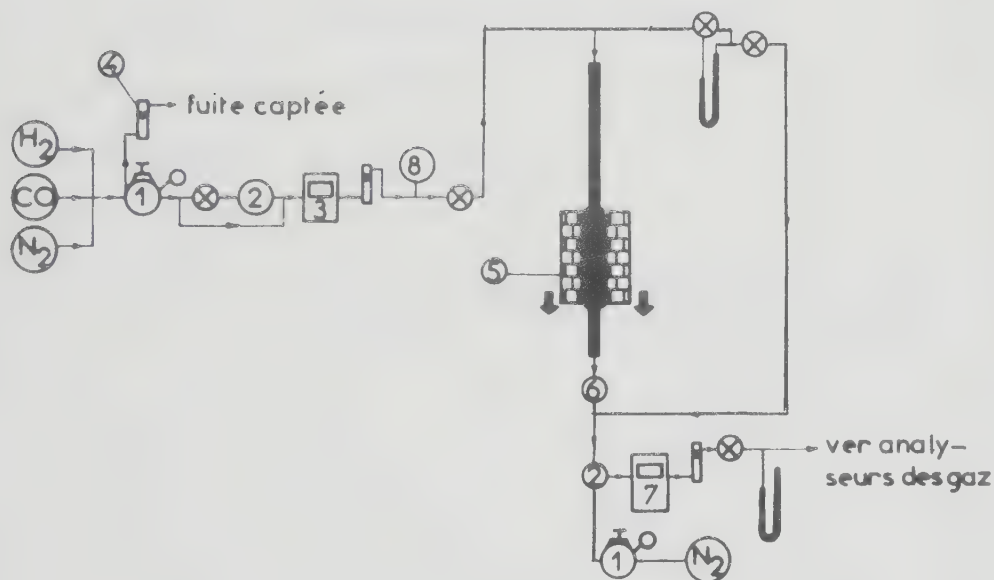
⑩ thermostat

⑪ billes de alumine

⑫ contrepoids

⑬ prechauffage des gaz

Figure 7 : Méthode continue (M.C)



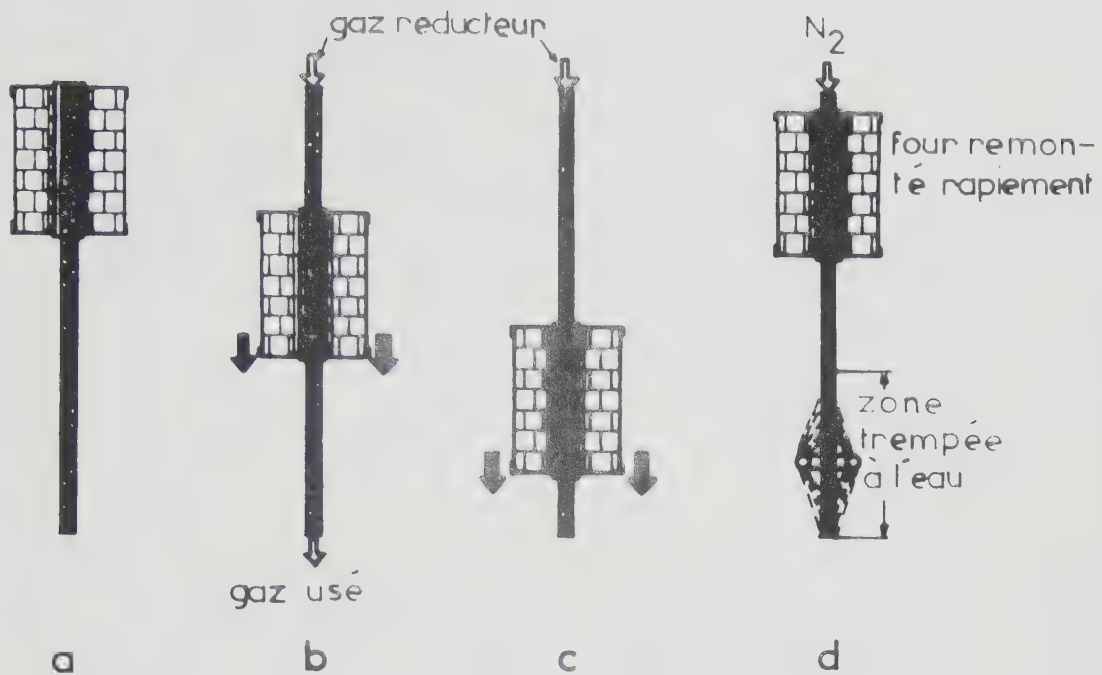
⊗ vanne ① detendeur ② régulateur

③ compteur à haute pression ④ rotamètre

⑤ four à contre-courant ⑥ filtre

⑦ compteur à basse pression ⑧ manomètre

Figure 8 : Schéma de l'appareil à contre courant (M.C.C)



- a mise en temperature du four
- b période transitoire
- c régime permanent
- d trempe

Figure 9 : L'appareil à contre courant four et tube laboratoires à divers stades de l'essai

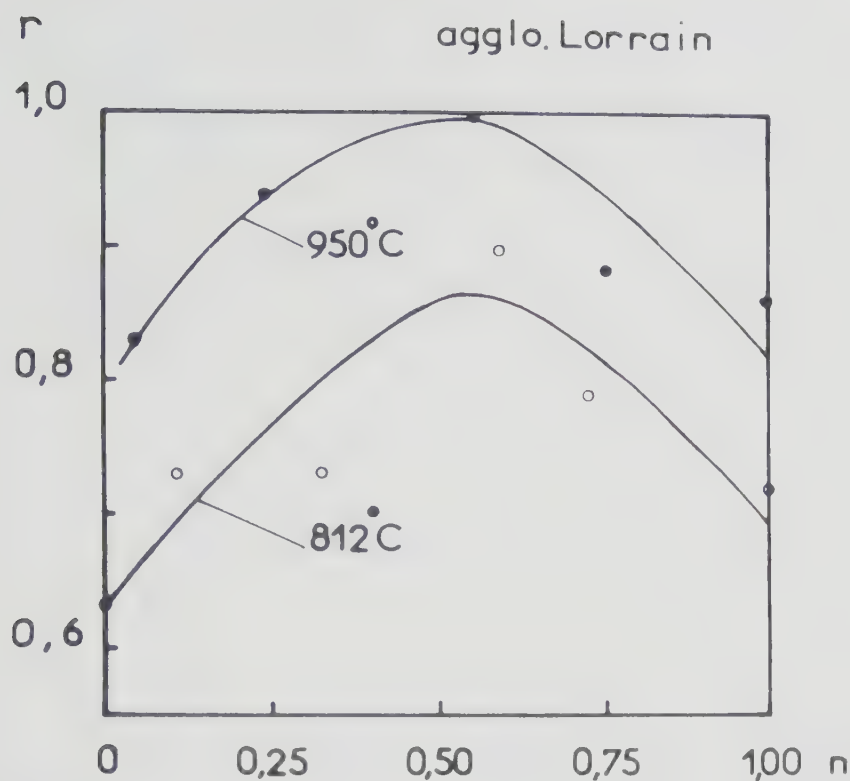


Figure 10 : Variation du rendement de cuve v , en fonction du titre en hydrogène n du gaz réducteur

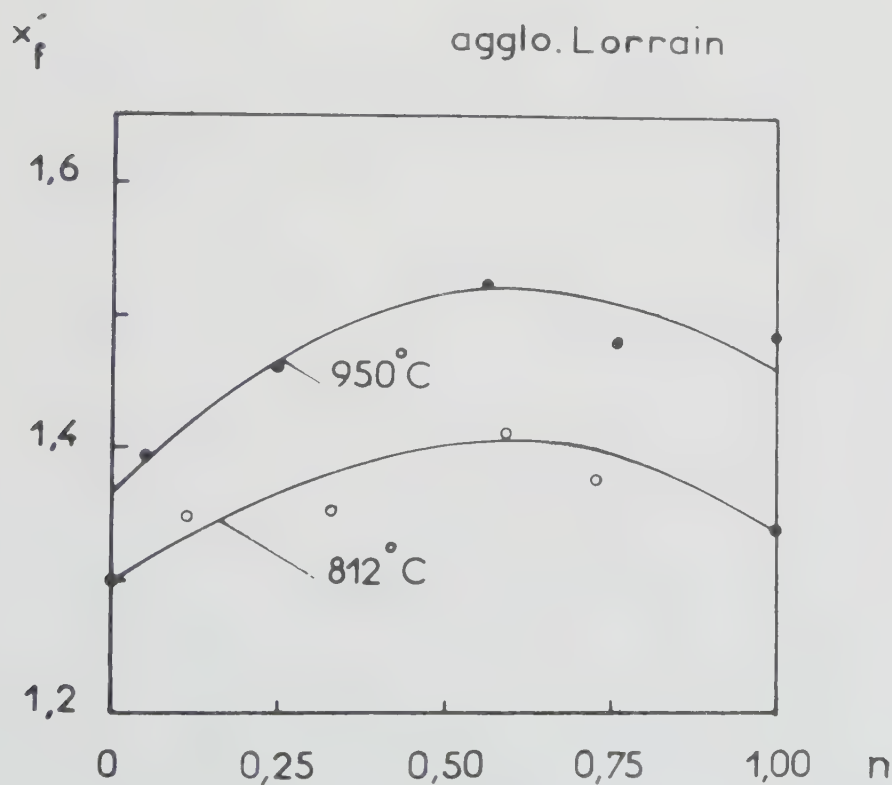


Figure 11 : Variation du degré d'oxydation final du gaz (corrigé des variations de consommation spécifique), x'_f , en fonction du titre en hydrogène n du gaz réducteur

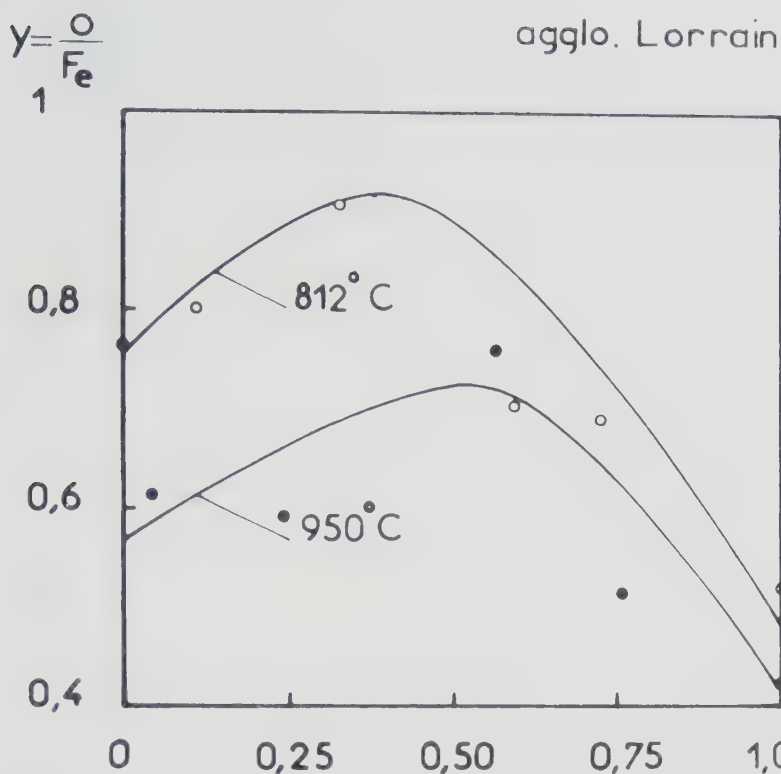


Figure 12 : Variation du degré d'oxydation final des solides y , en fonction du titre en hydrogène du gaz réducteur

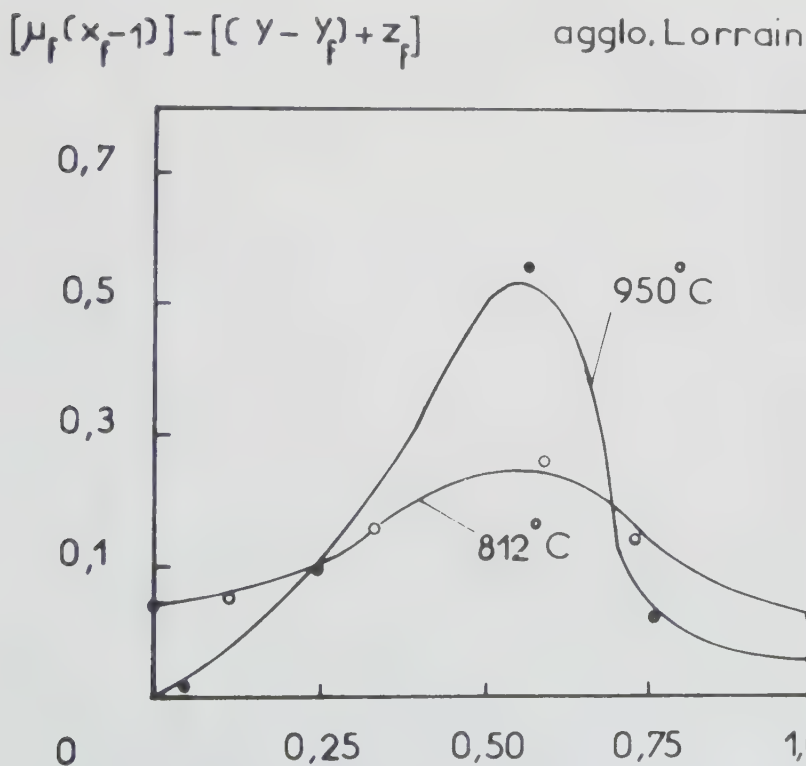


Figure 13 : Le déséquilibre du bilan d'oxygène (voir annexe C) en fonction de la proportion d'hydrogène n dans le gaz réducteur

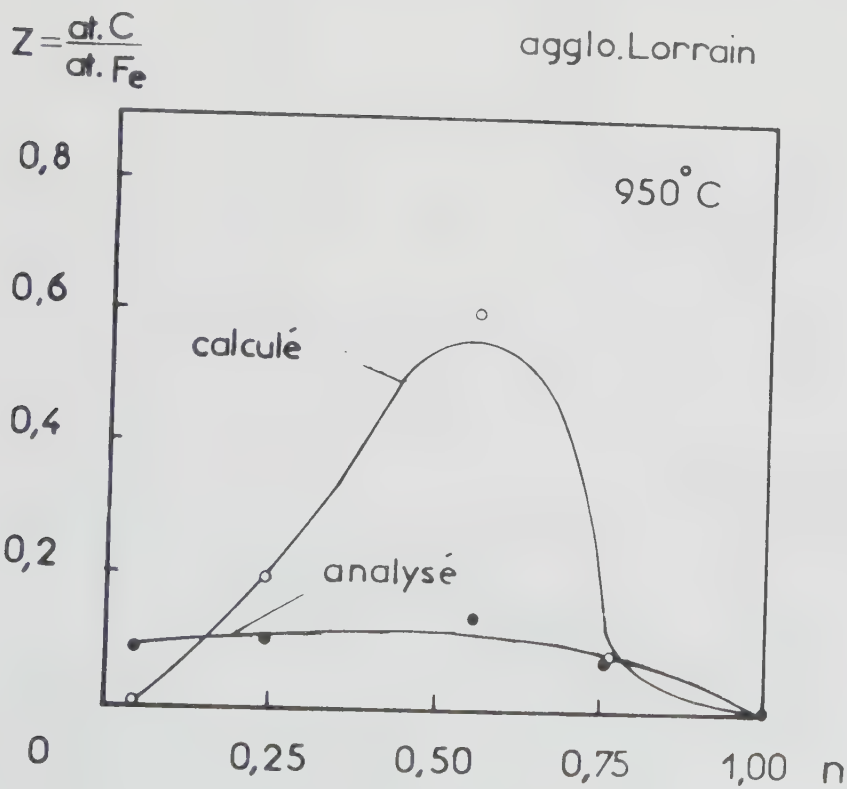
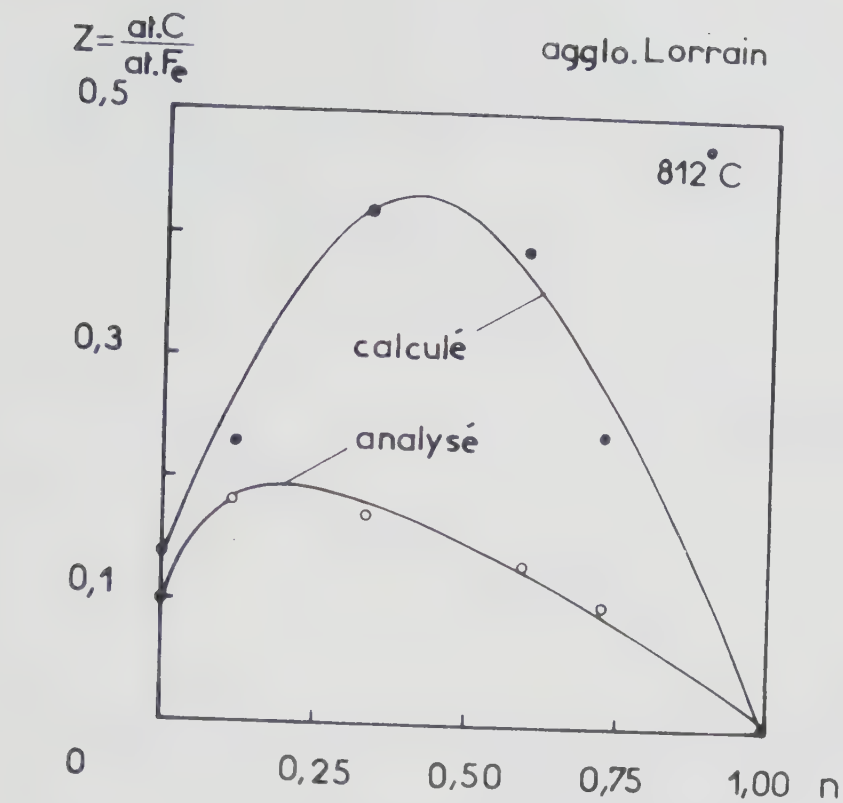


Figure 14 : Variation des degrés de carburation finals des solides z_f (donné par l'analyse chimique) et $z_{f \text{ calc}}$ (calculé par un bilan de carbone) en fonction du titre en hydrogène n du gaz réducteur

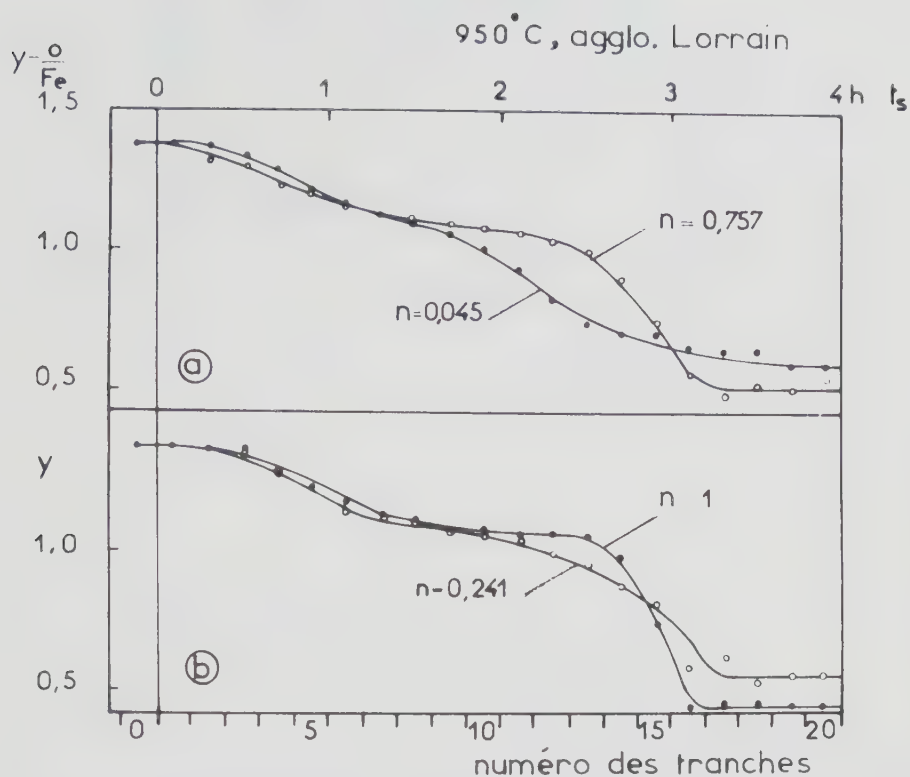


Figure 15 : Variation du degré d'oxydation des solides en fonction du temps à 950°C

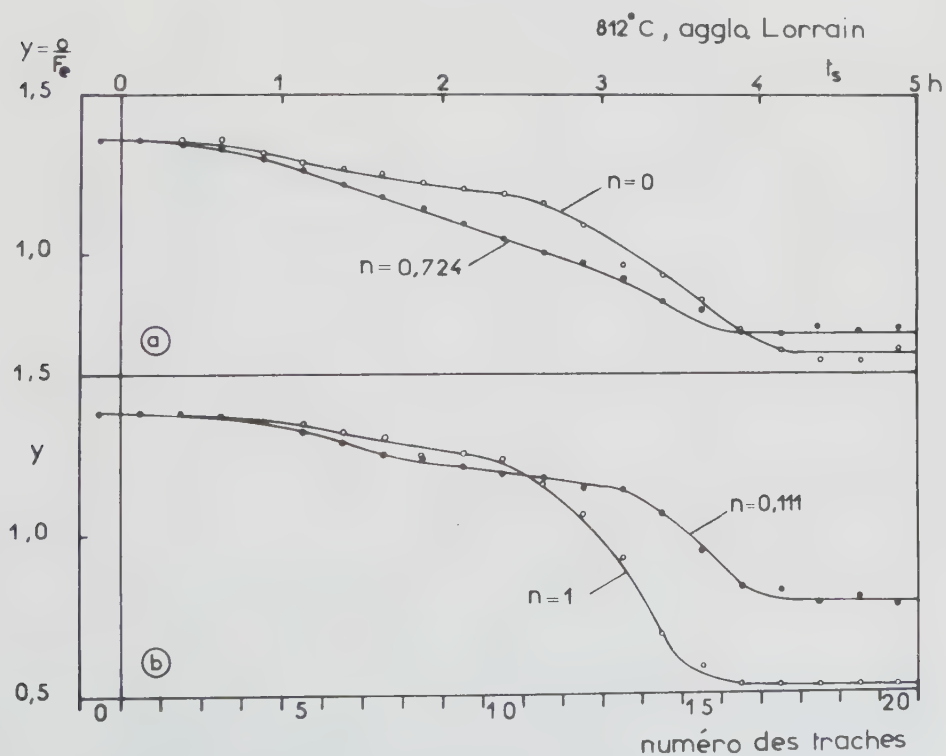


Figure 16 : Variation du degré d'oxydation des solides en fonction du temps à 812°C

agglom. Lorrain

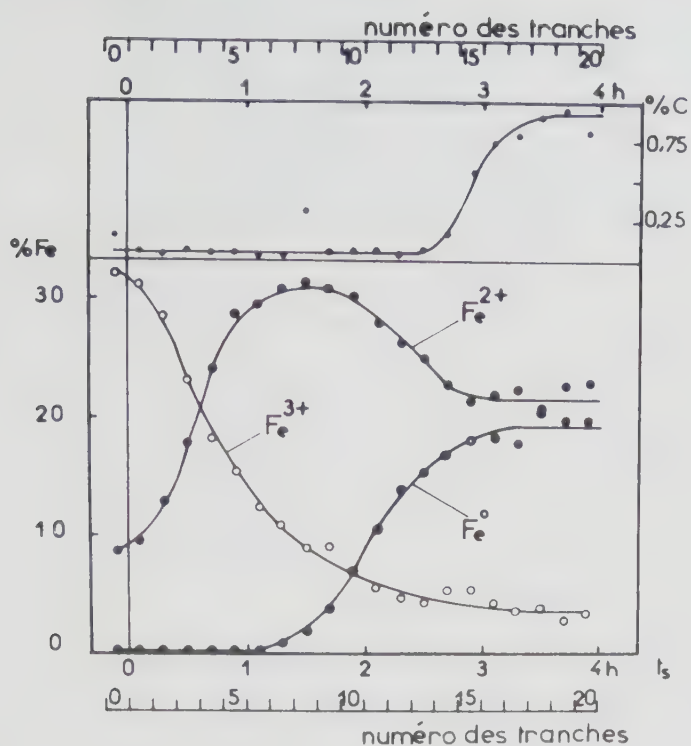


Figure 17 : Variations des % Fe^0 , % Fe^{2+} , % Fe^{3+} et % C, en fonction du temps pendant la réduction d'un aggloméré lorrain à 950°C avec un mélange réducteur ayant le titre en hydrogène égal à 0,045

agglom. Lorrain

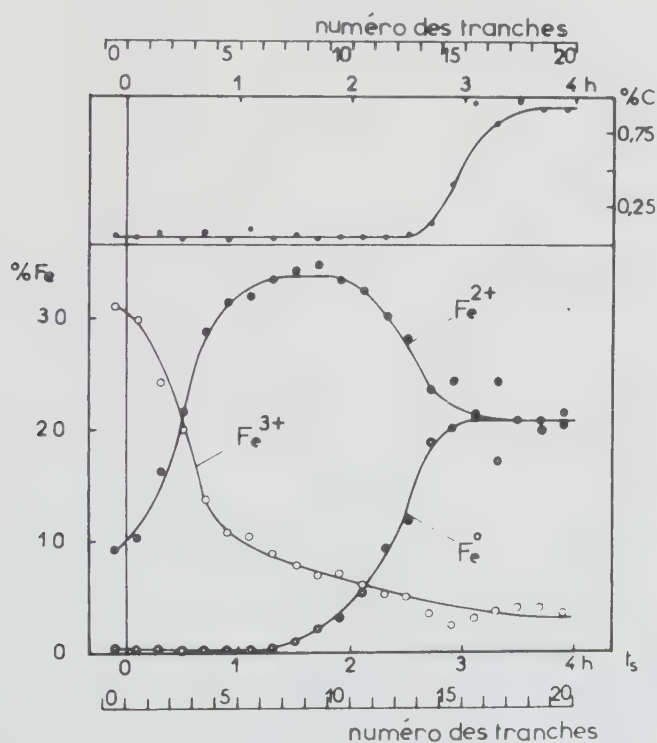


Figure 18 : Variations des % Fe^0 , % Fe^{2+} , % Fe^{3+} et % C, en fonction du temps pendant la réduction d'un aggloméré lorrain à 950°C avec un mélange réducteur ayant le titre en hydrogène égal à 0,561.

agglom. Lorrain

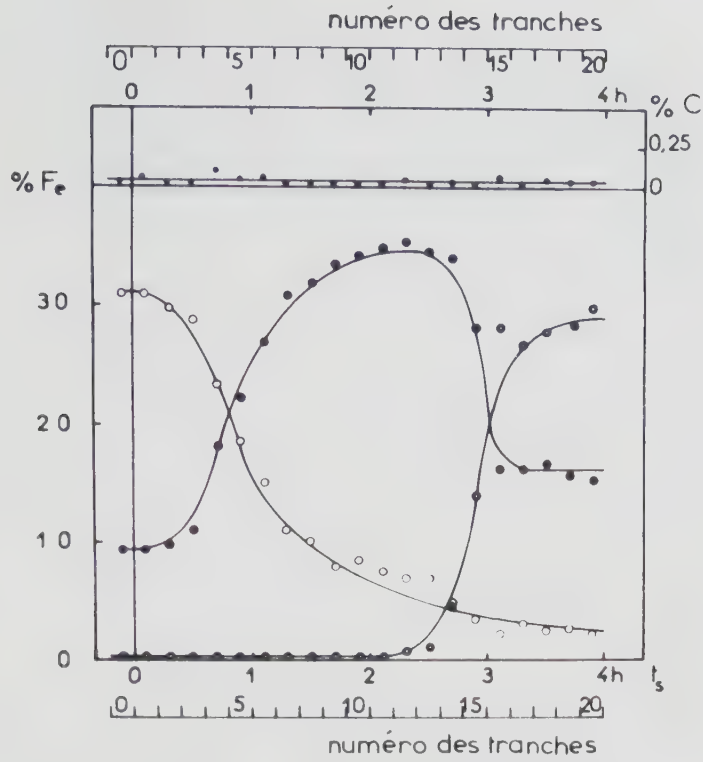


Figure 19 : Variations des % Fe^0 , % Fe^{2+} , % Fe^{3+} et % C en fonction du temps pendant la réduction d'un aggloméré lorrain à 950°C avec un mélange réducteur ayant le titre en hydrogène égal à 1.

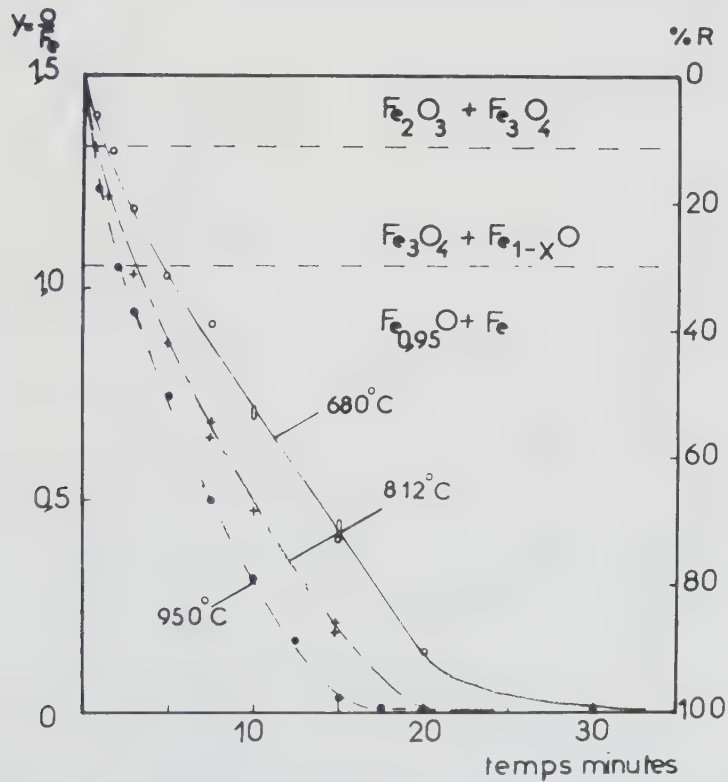


Figure 20 : Variation du degré d'oxydation y de l'hématite réduit par un mélange réducteur ayant $n = 0,75$, en fonction du temps.

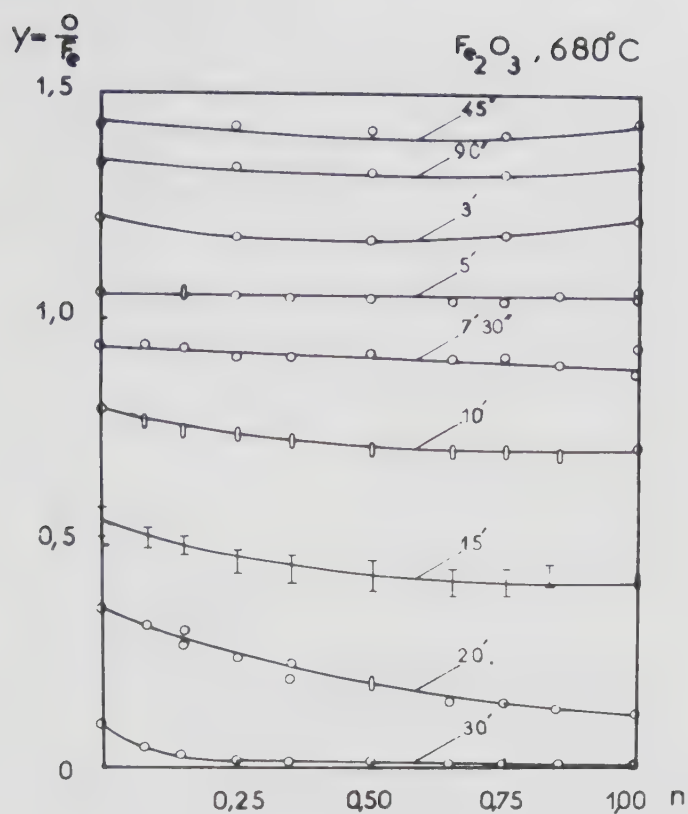


Figure 21 : Variation du degré d'oxydation y en fonction du titre en hydrogène du gaz réducteur n

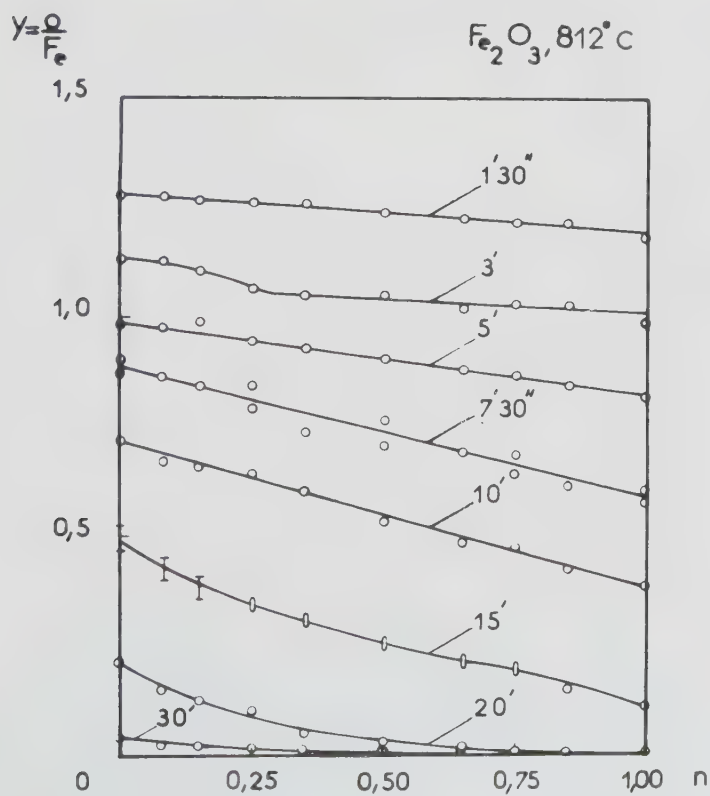


Figure 22 : Variation du degré d'oxydation y en fonction du titre en hydrogène du gaz réducteur n

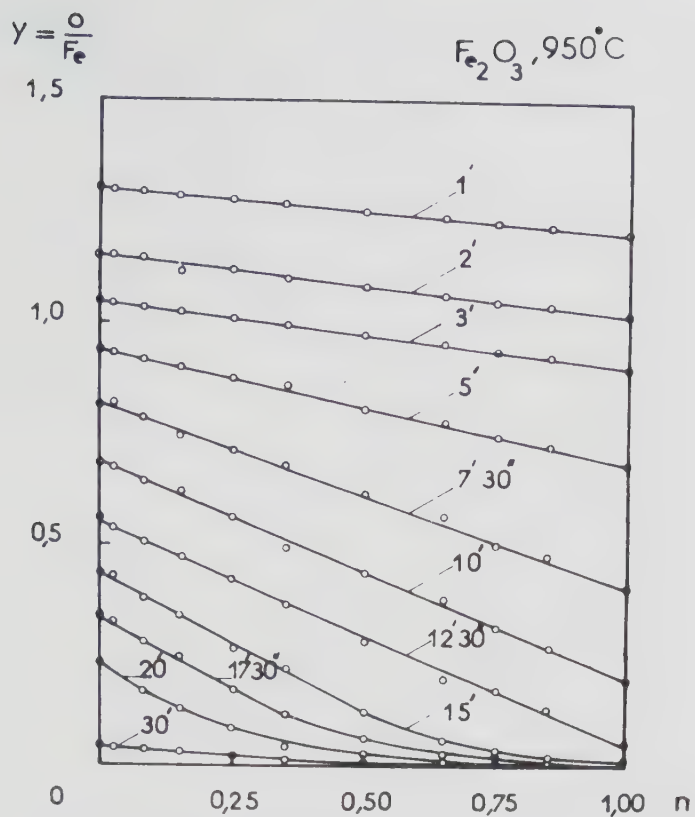


Figure 23 : Variation du degré d'oxydation y en fonction du titre en hydrogène du gaz réducteur n

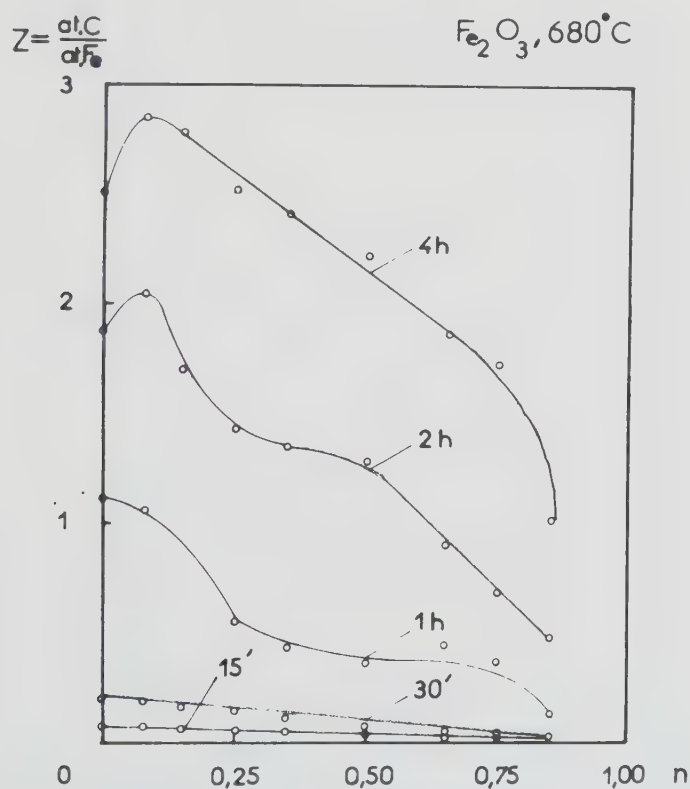


Figure 24 : Variation du degré de carburation z en fonction du titre en hydrogène du gaz réducteur n

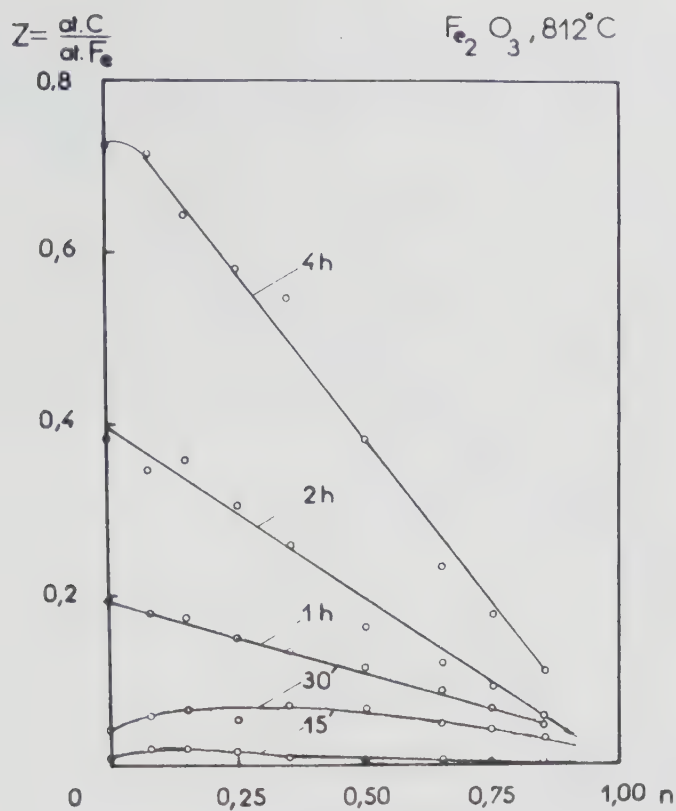


Figure 25 : Variation du degré de carburation z en fonction du titre en hydrogène du gaz réducteur n

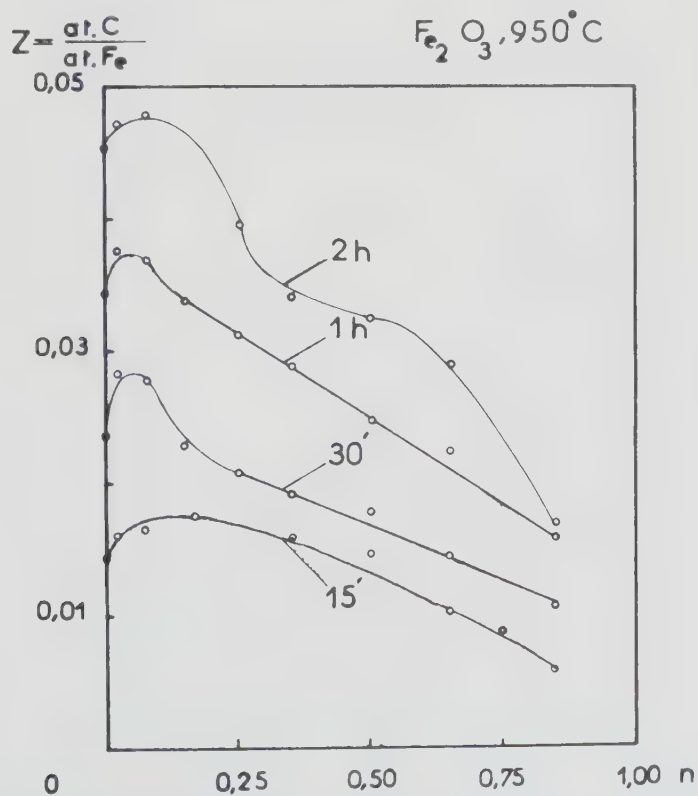


Figure 26 : Variation du degré de carburation z en fonction du titre en hydrogène du gaz réducteur n

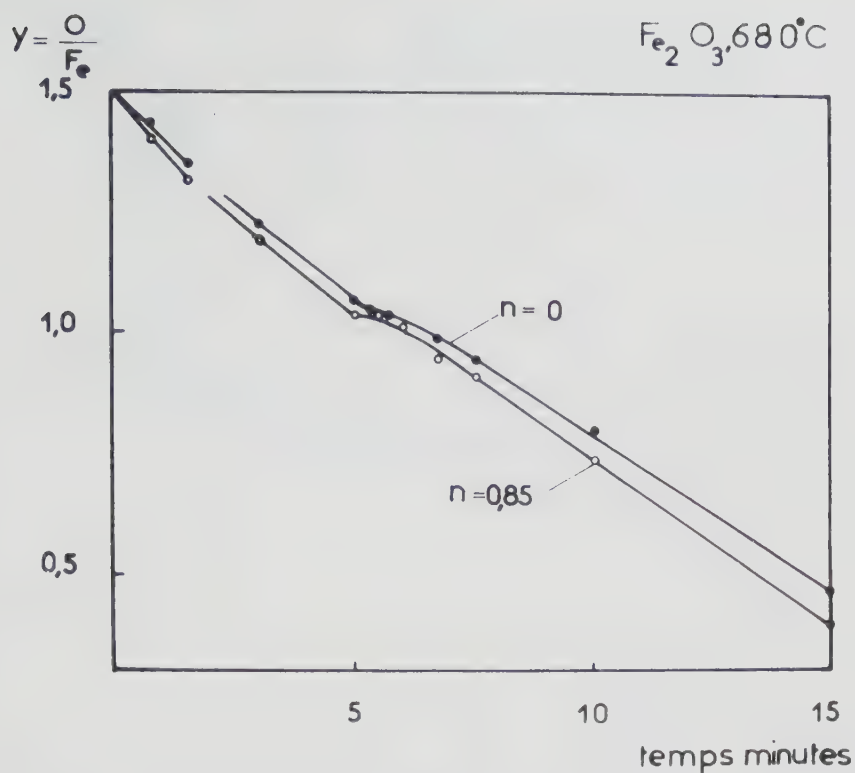


Figure 27 : Comparaison de la variation du degré d'oxydation y , pendant la réduction de l'hématite à 680°C , par deux mélanges ayant $n = 0$ et $0,85$

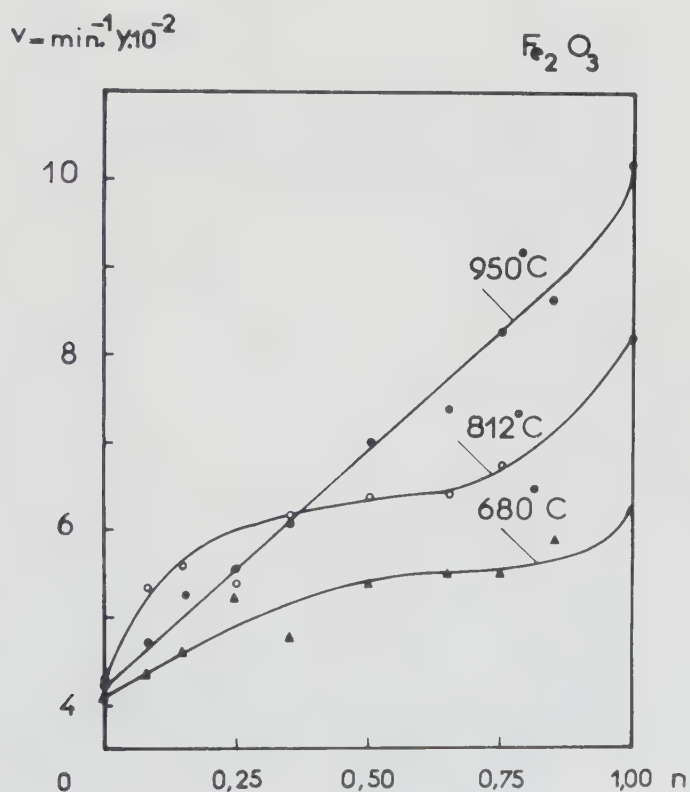


Figure 28 : Variation de la vitesse de réduction $\text{Fe}_{0,95} \rightarrow \text{Fe}$, pendant la réduction de Fe_2O_3 , en fonction du titre en hydrogène du gaz réducteur

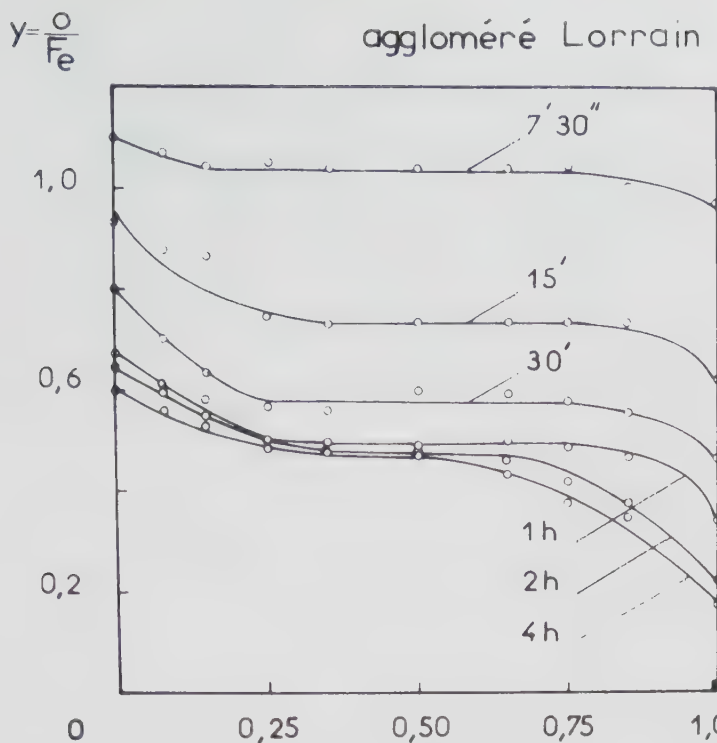


Figure 29 : Variation du degré d'oxydation y en fonction du titre en hydrogène à 680°C.

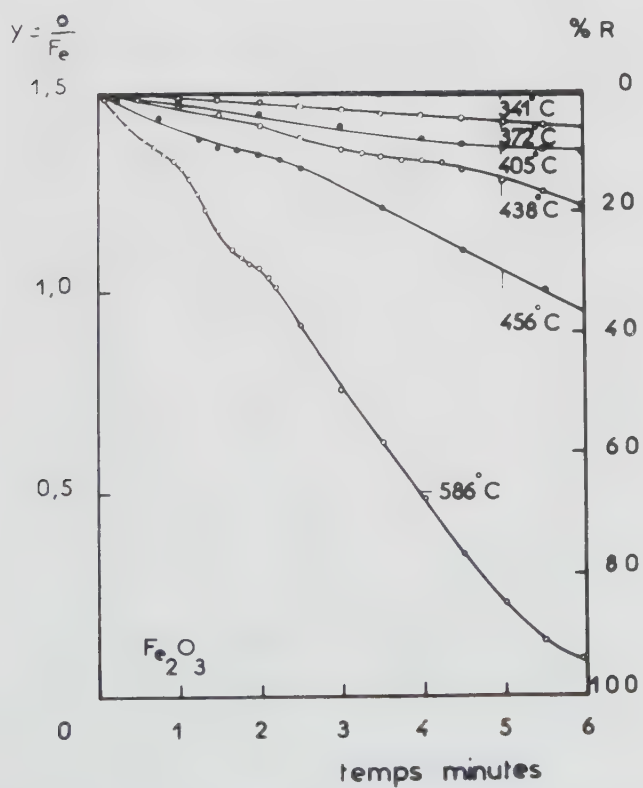


Figure 30 : Influence de la température sur la réduction de l'hématite

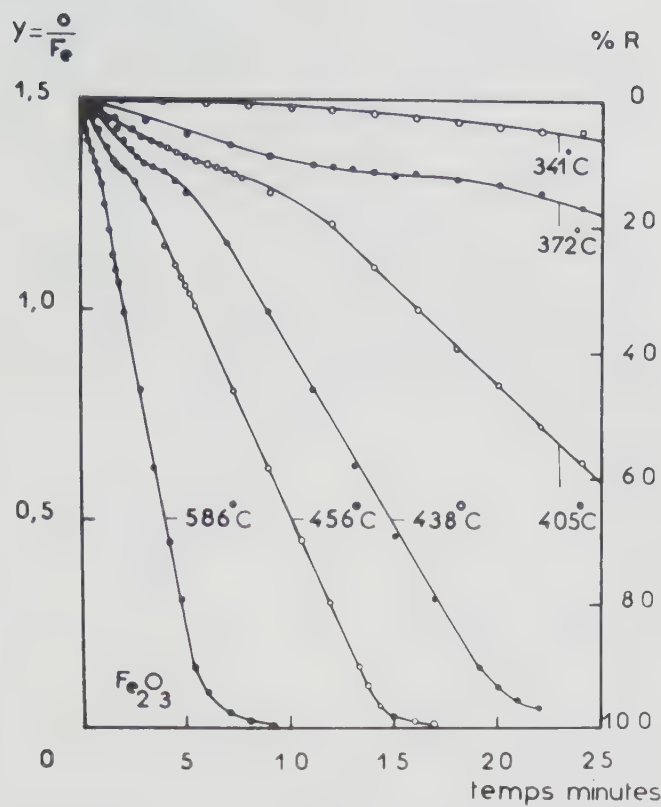


Figure 31 : Influence de la température sur la réduction de l'hématite.

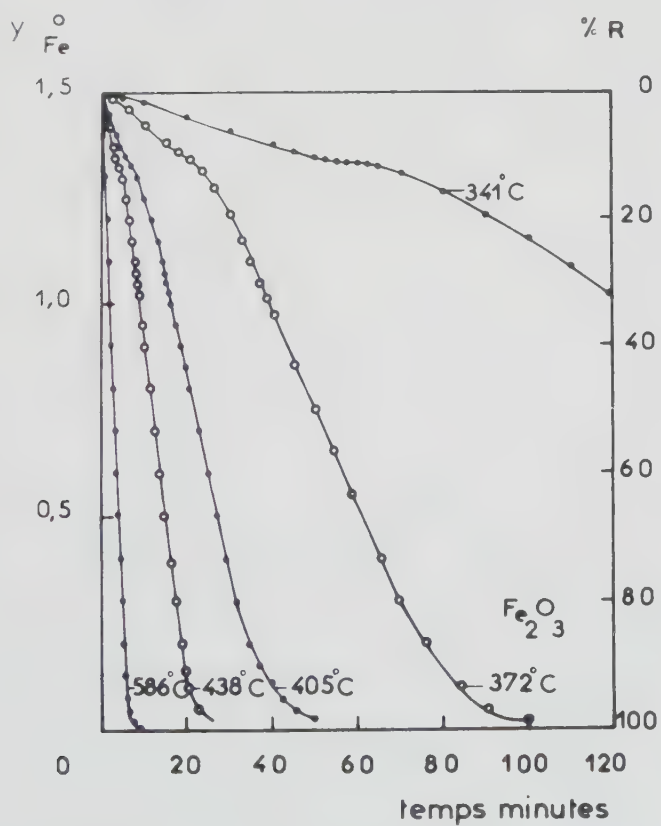


Figure 32 : Influence de la température sur la réduction de l'hématite

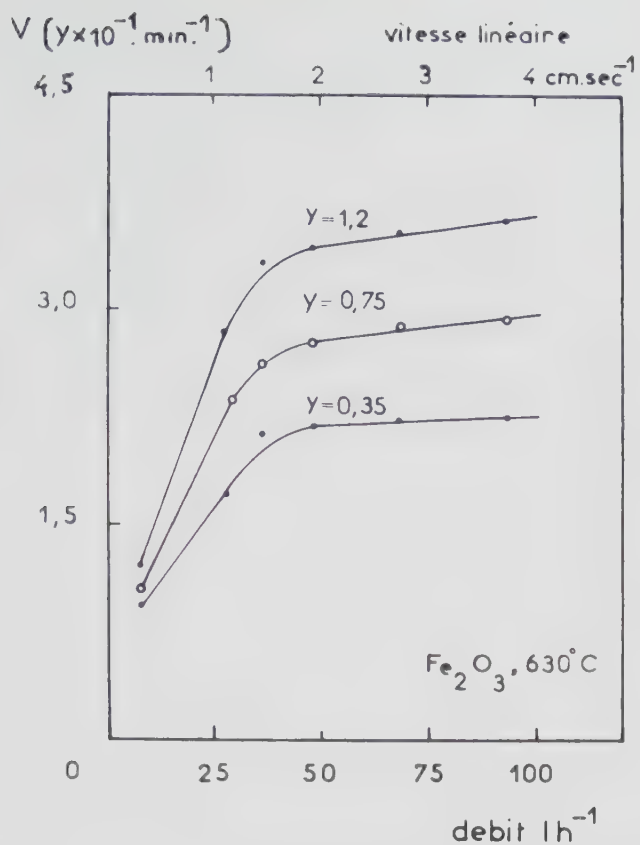


Figure 33 : Variation de la vitesse de réduction en fonction du débit du mélange réducteur

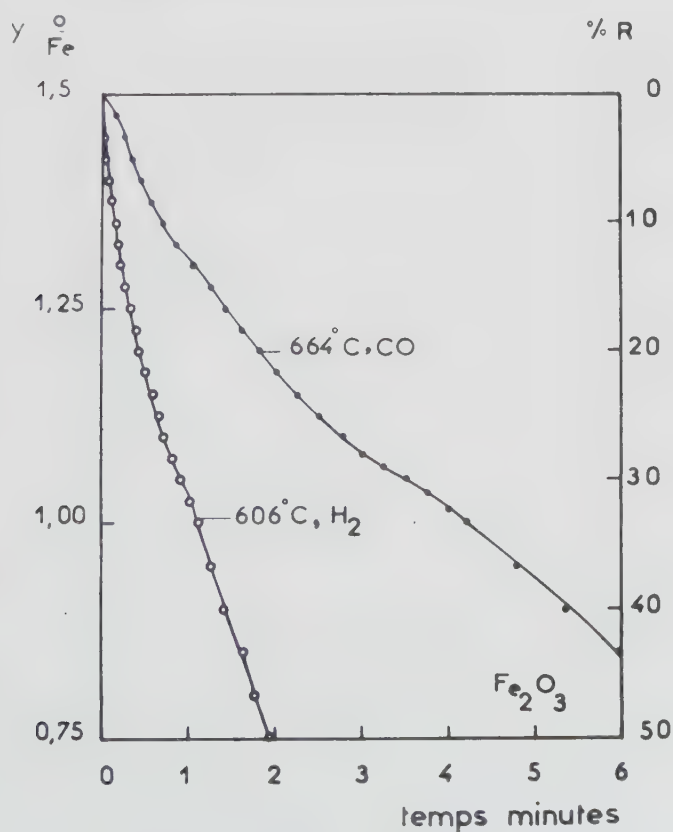


Figure 34 : Evolution du degré d'oxydation en fonction du temps

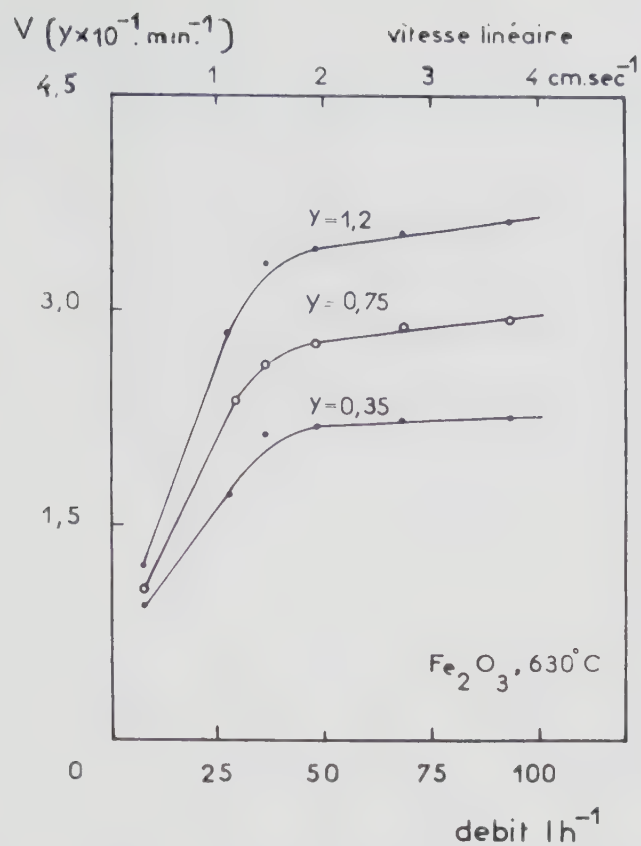


Figure 33 : Variation de la vitesse de réduction en fonction du débit du mélange réducteur

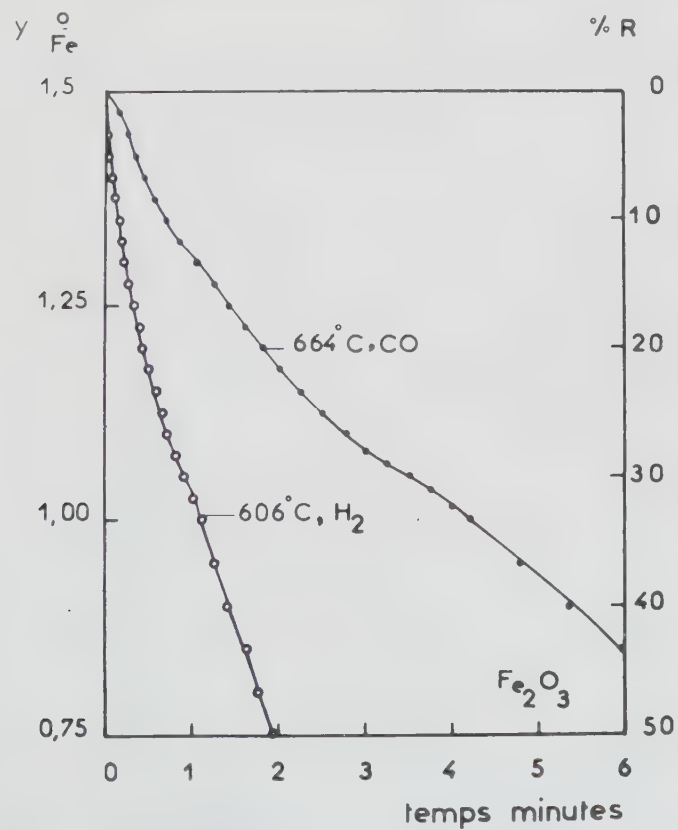


Figure 34 : Evolution du degré d'oxydation en fonction du temps

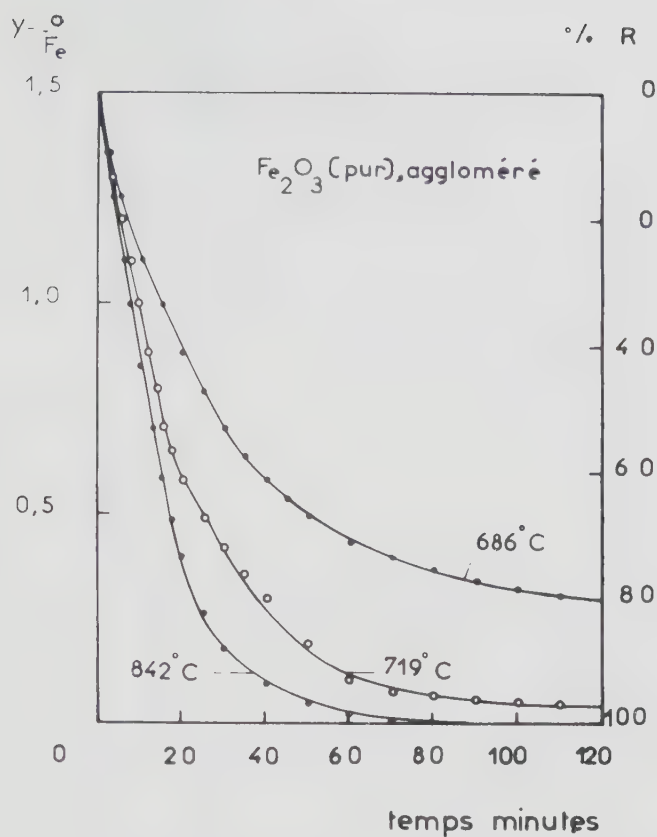


Figure 35 : Evolution du degré d'oxydation en fonction du temps

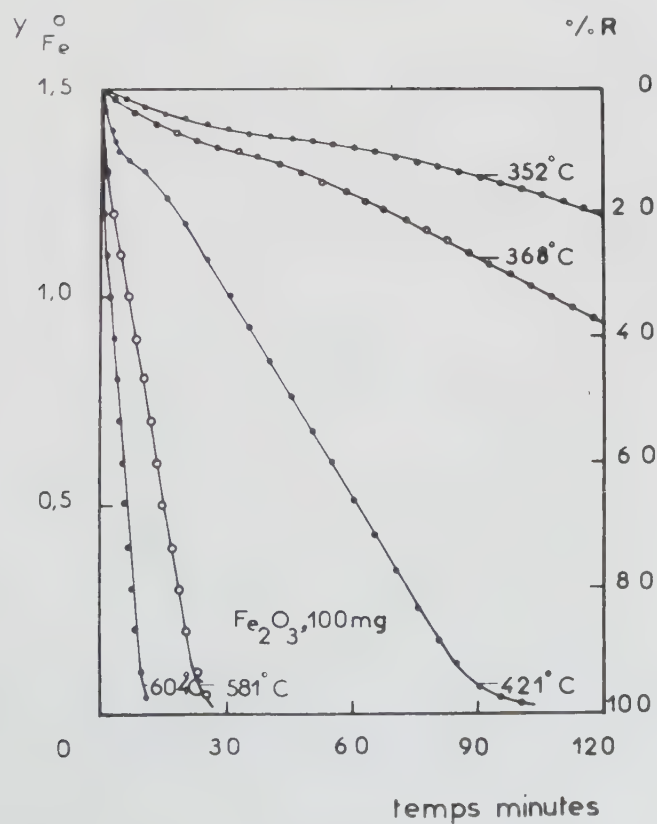


Figure 36 : Influence de la température sur la réduction de l'hématite

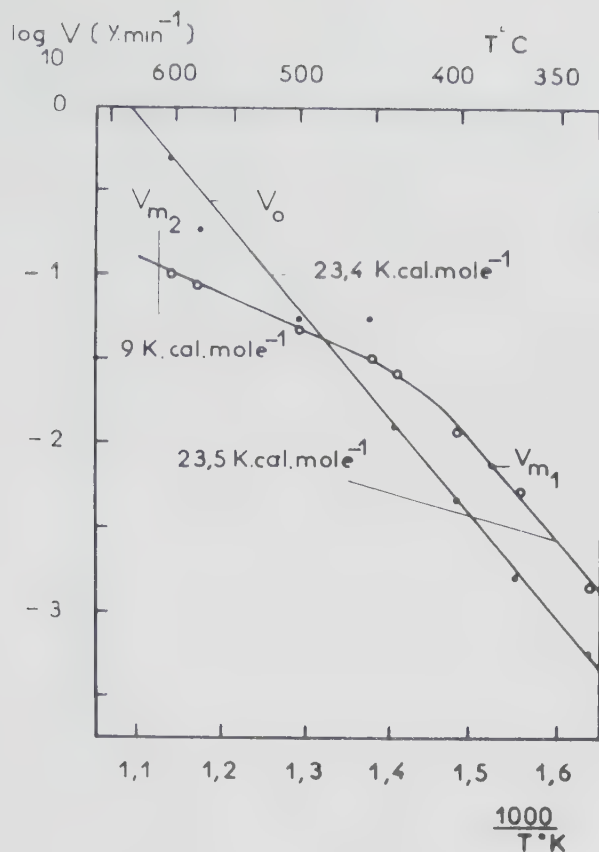


Figure 37 : Energies d'activation dans la réduction de Fe_2O_3

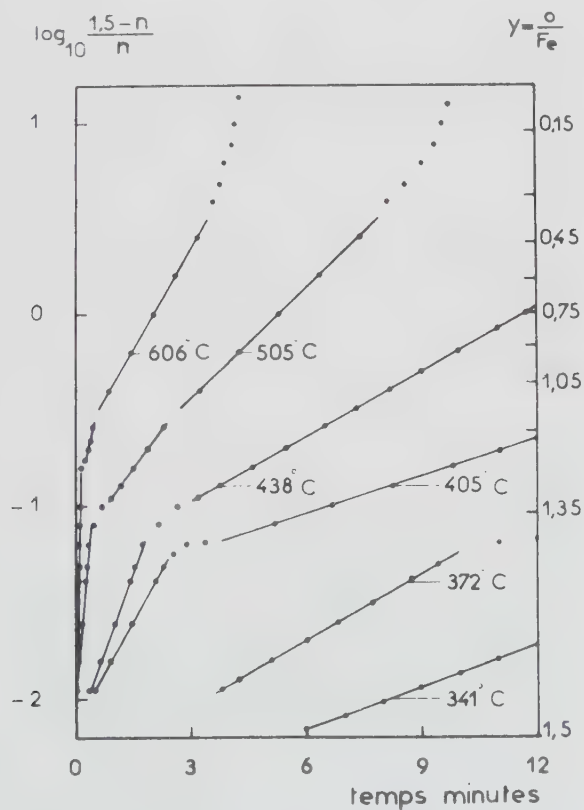


Figure 38 : Loi de PROUT et TOMPKINS - transformées des courbes de la figure 31

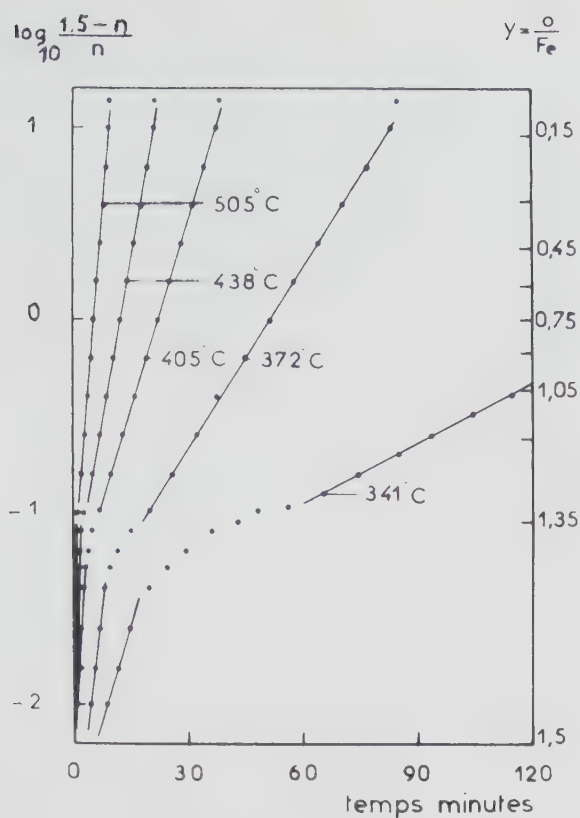


Figure 39 : Loi de PROUT et TOMPKINS - transformées des courbes de la figure 32.

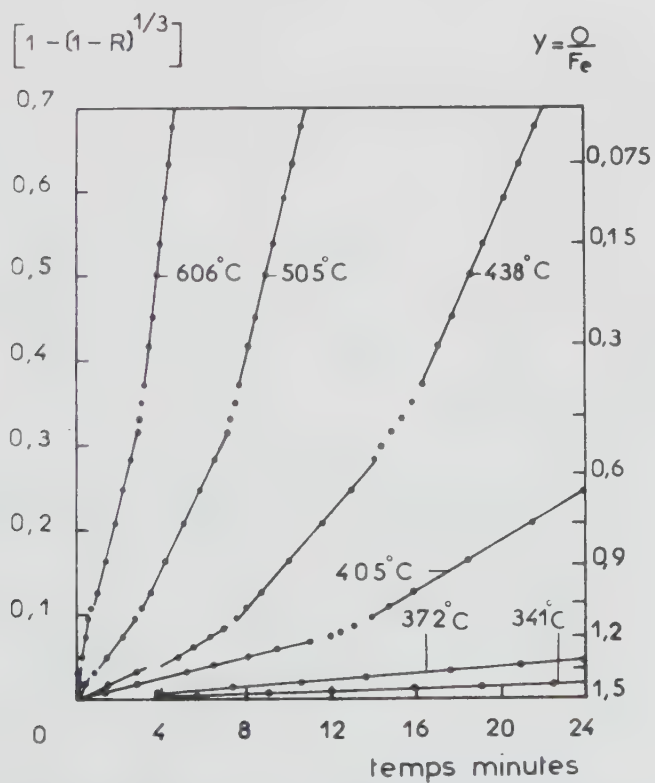


Figure 40 : Loi de MAMPEL - transformées des courbes de la figure 31

$$\left[1 - (1 - R)^{1/3} \right]$$

$$\gamma = \frac{O}{Fe}$$

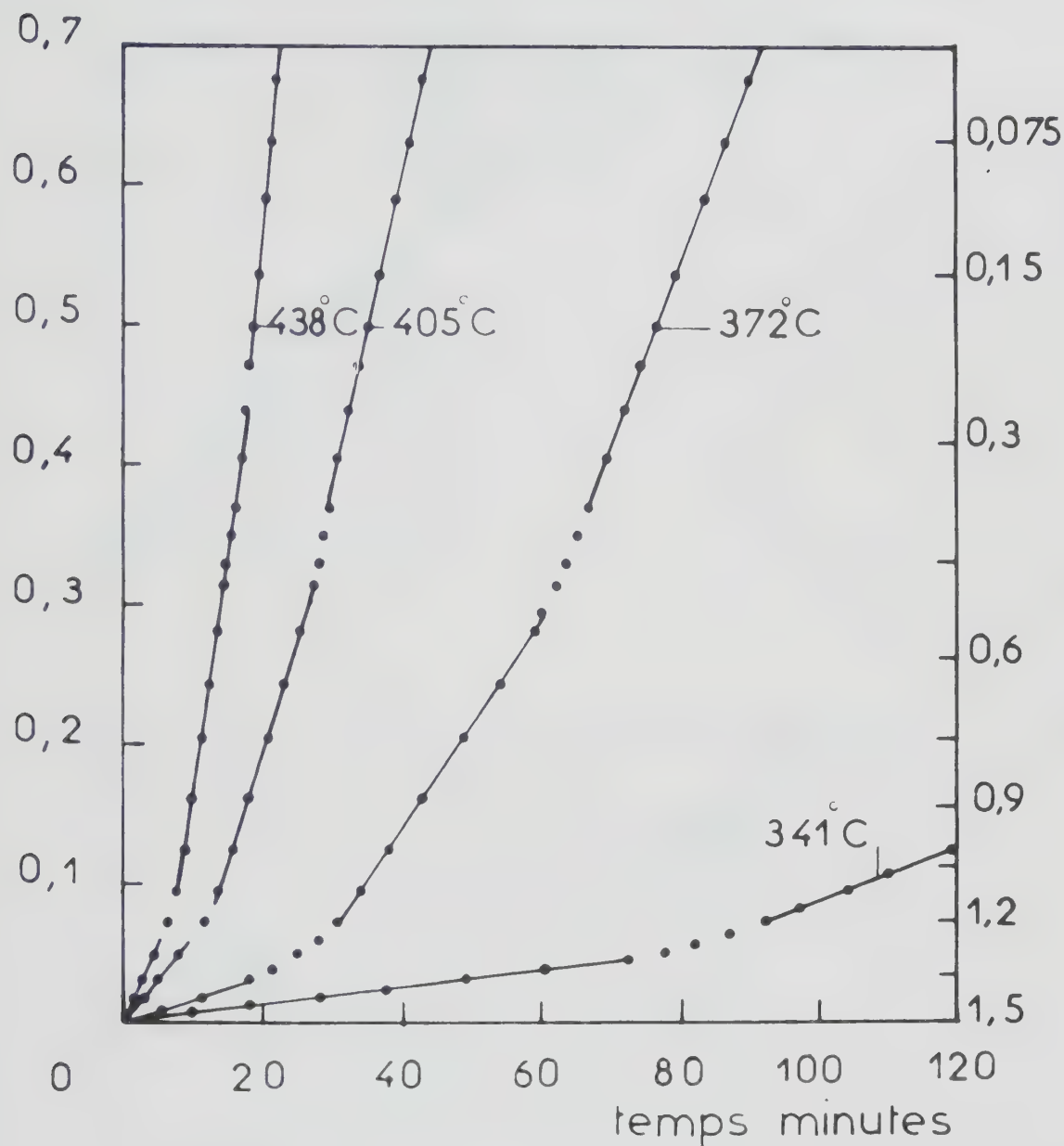


Figure 41 : Loi de MAMPEL - transformées des courbes de la figure 32

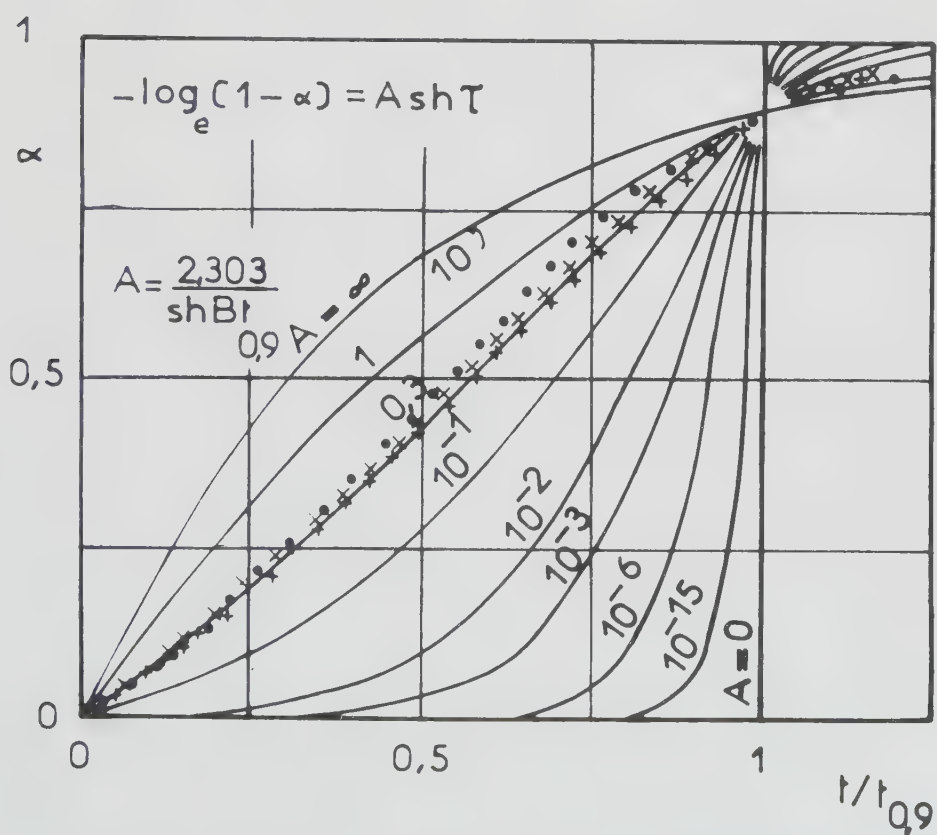
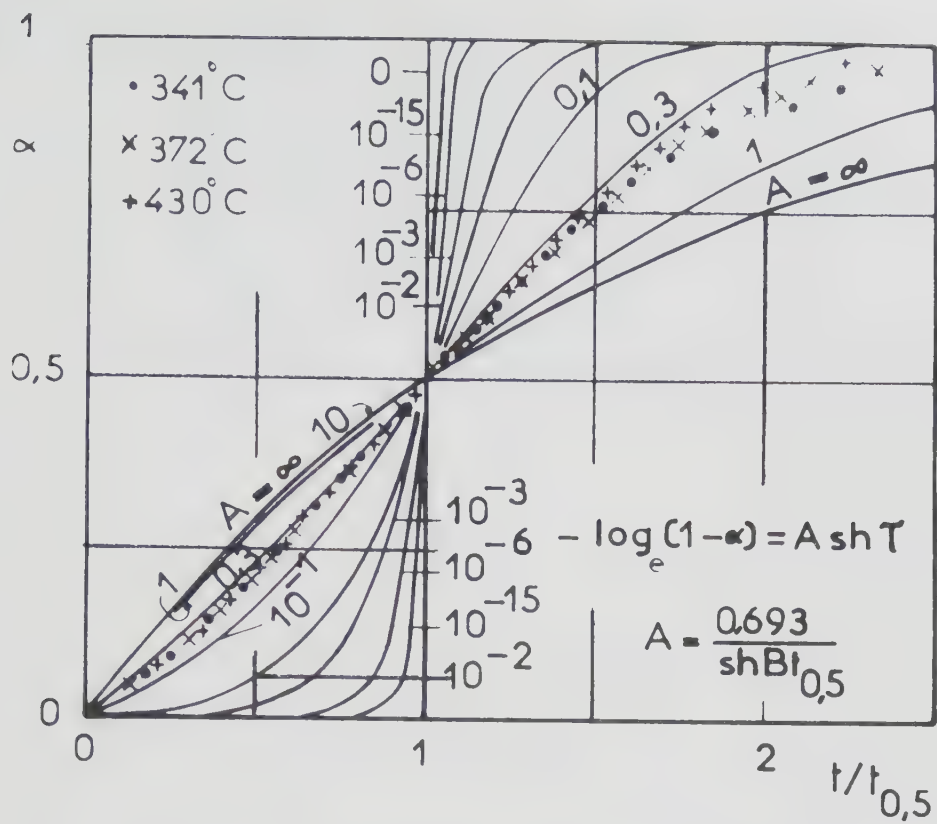


Figure 42 : Abaques de DELMON-PROUT - transformées des courbes de la figure 32

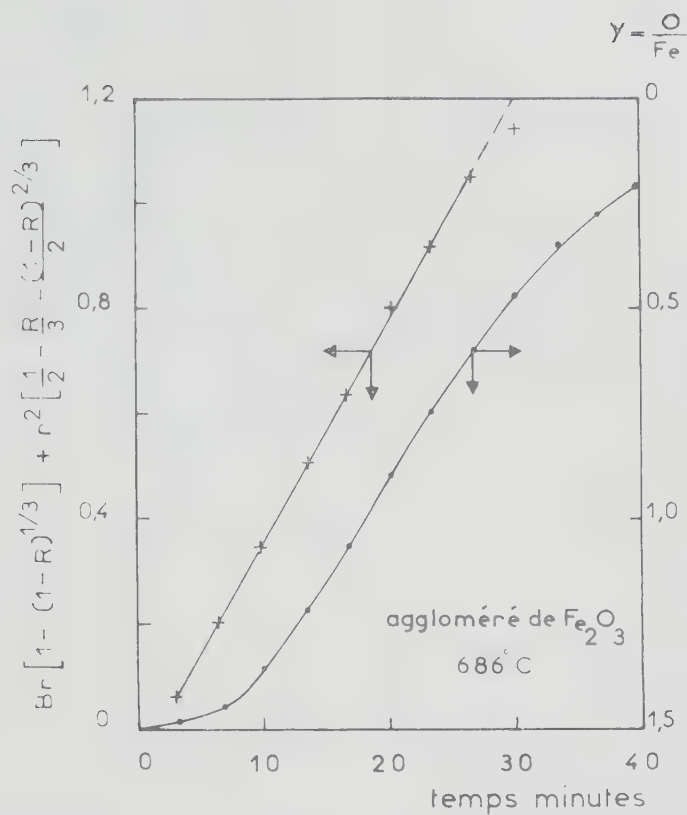


Figure 43 : Loi de SETH et ROSS - transformées des courbes de la figure 35.

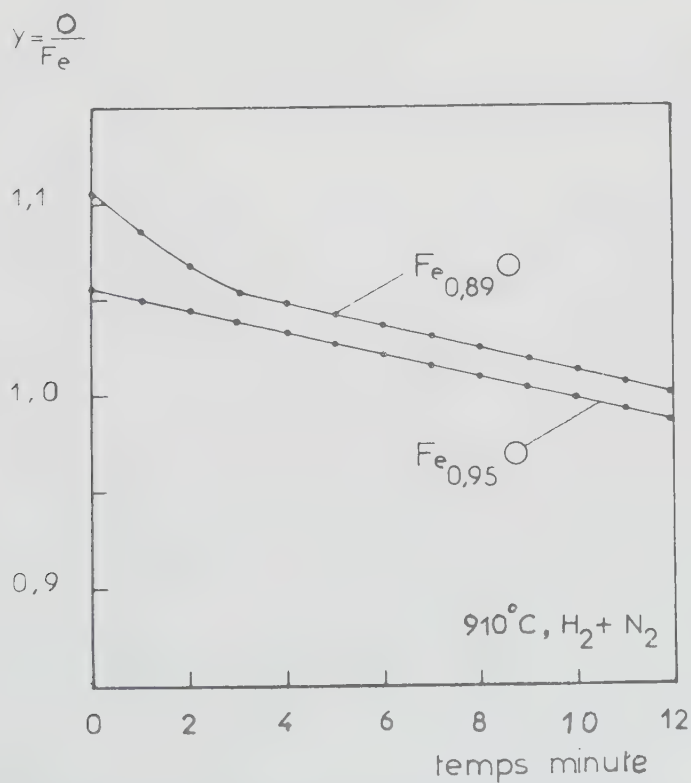


Figure 44 : Evolution du degré d'oxydation en fonction du temps

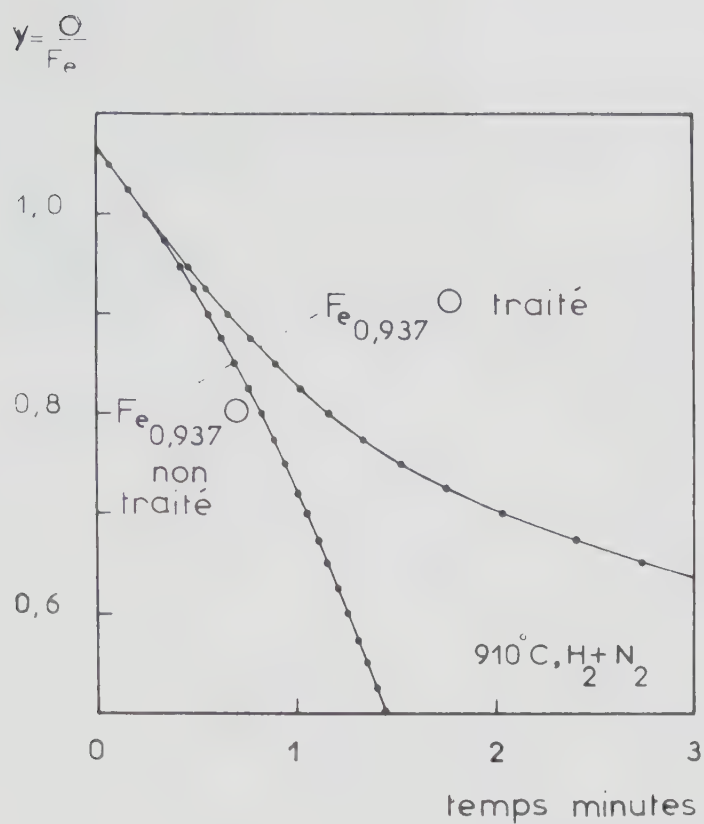


Figure 45 : Evolution du degré d'oxydation en fonction du temps

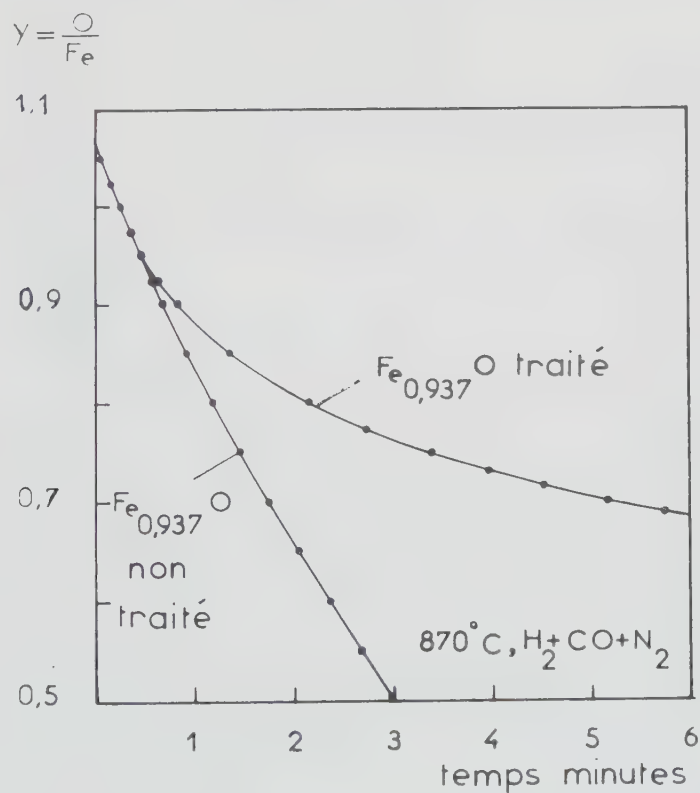


Figure 46 : Evolution du degré d'oxydation en fonction du temps

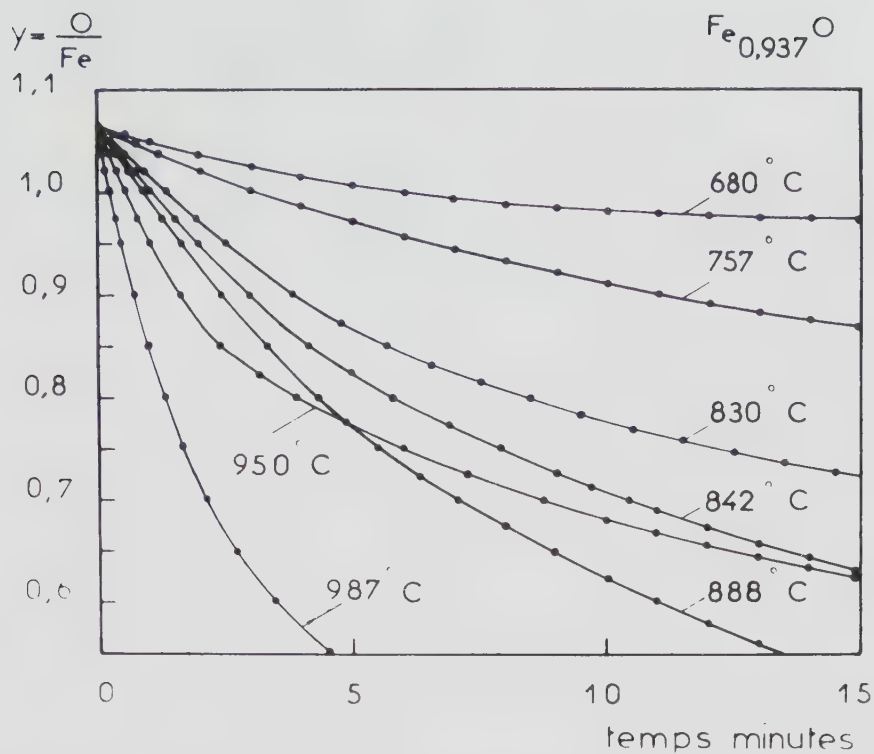


Figure 47 : Evolution du degré d'oxydation en fonction du temps

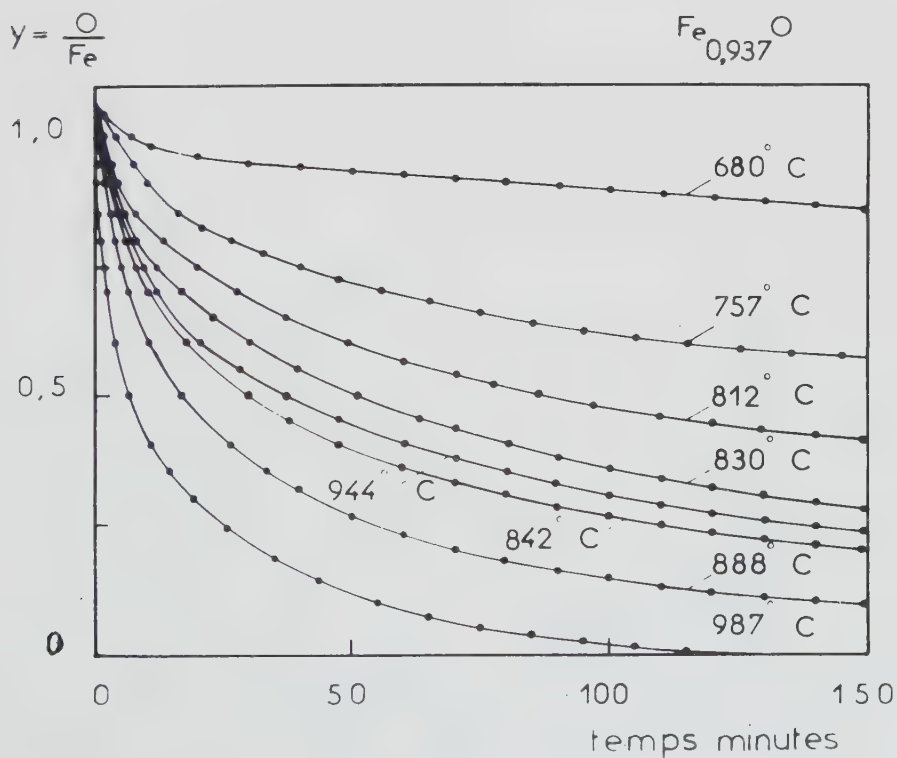


Figure 48 : Evolution du degré d'oxydation en fonction du temps

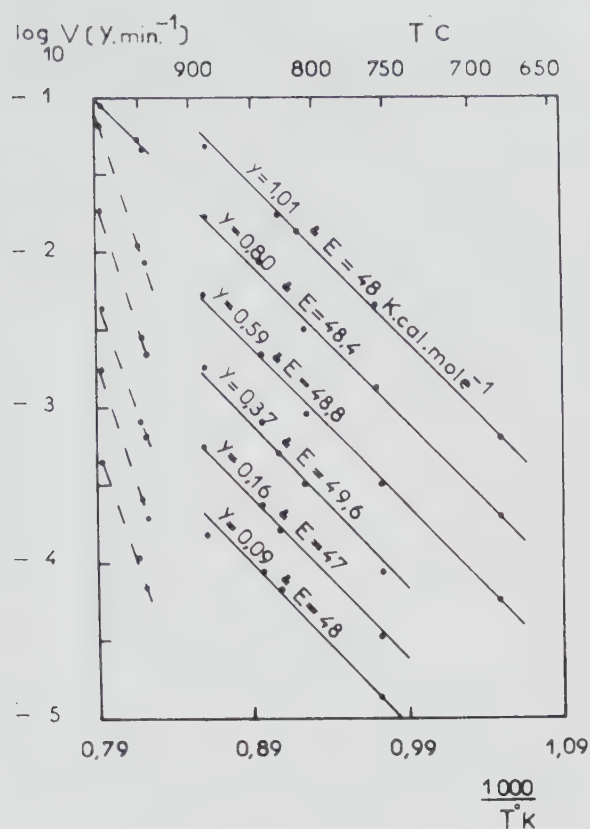


Figure 49 : Energies d'activation dans la réduction de la wüstite

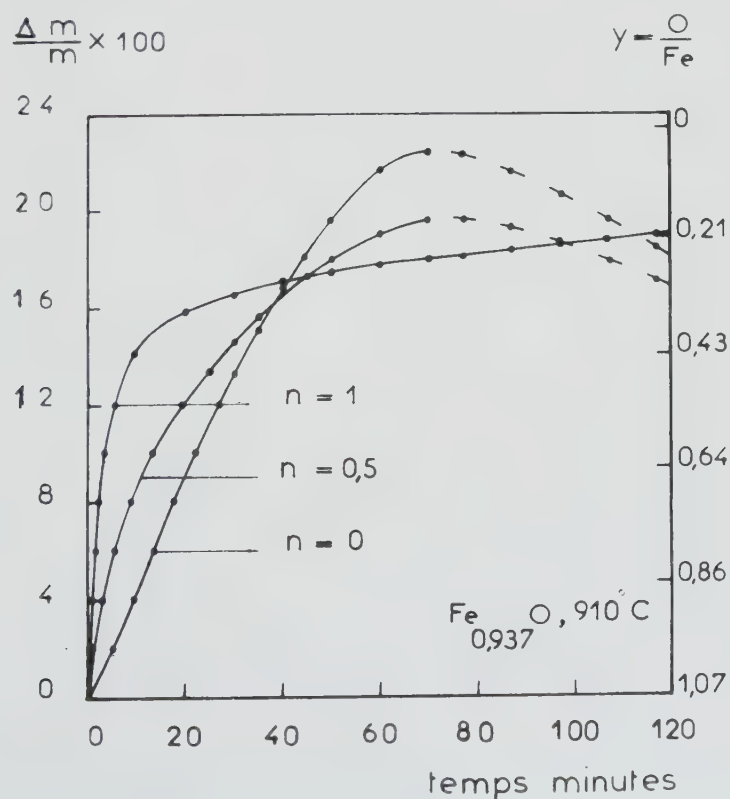


Figure 50 : Evolution du degré d'oxydation en fonction du temps

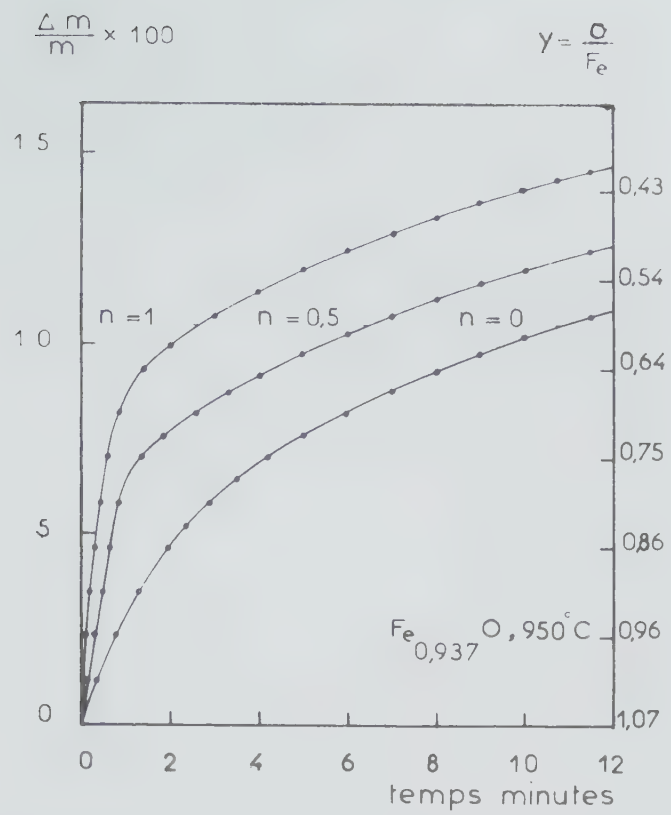


Figure 51 : Evolution du degré d'oxydation en fonction du temps

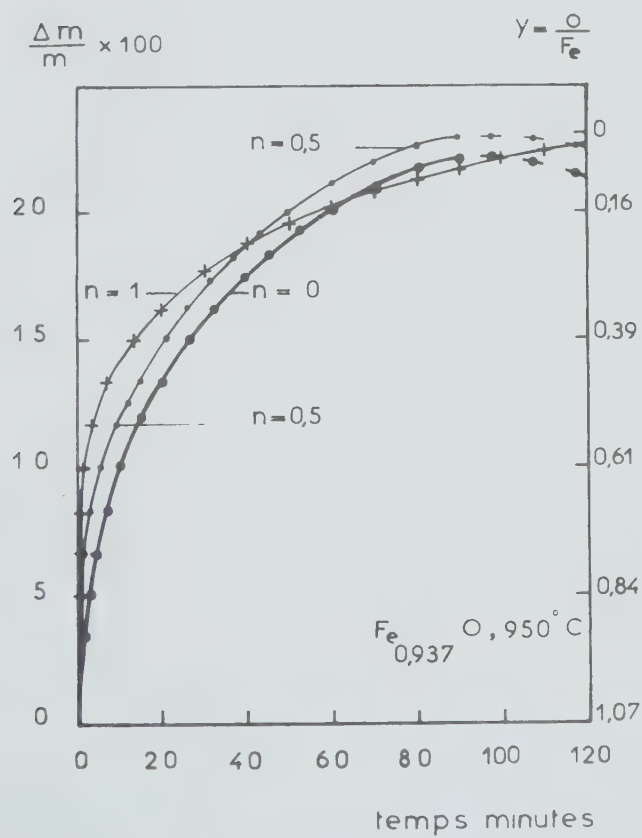


Figure 52 : Evolution du degré d'oxydation en fonction du temps

Photos

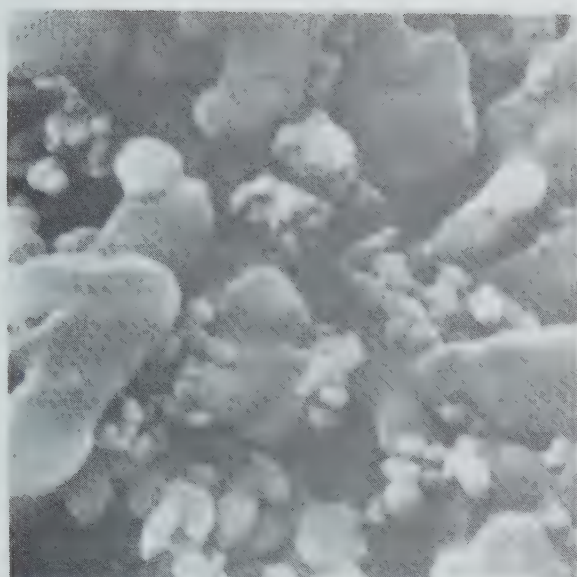


Photo n° 1
Hematite Merck ; $x = 10\ 000$

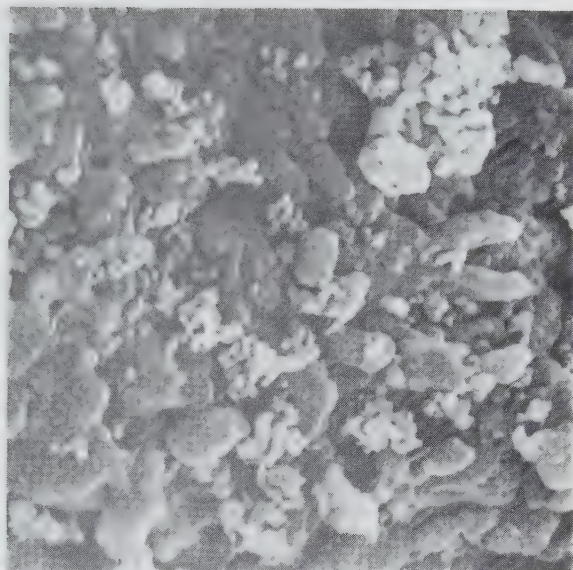


Photo n° 2
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$, (812°C, 1'30", $n=0,5$) $x = 2\ 000$

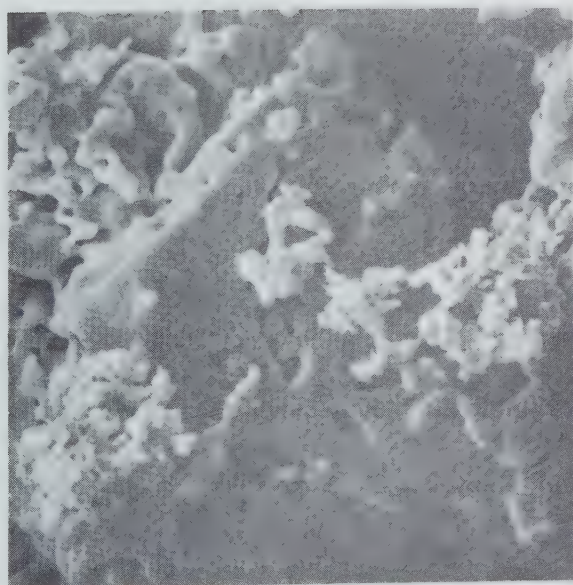


Photo n° 3
 $\text{Fe}_{0,95}\text{O} + \text{Fe}^\circ$, (812°C, 10', $n=1$) $x = 2\ 000$

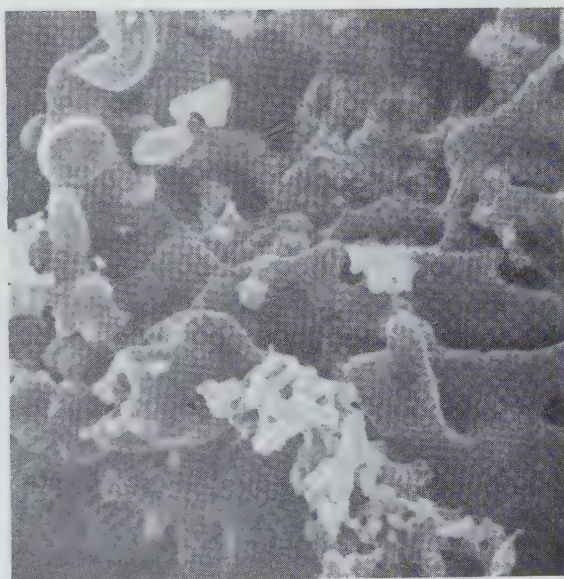


Photo n° 4
 $\text{Fe}_{0,95}\text{O} + \text{Fe}^\circ$, (812°C, 10', $n=0,5$) $x = 8\ 500$



Photo n° 5

Fe° + traces de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$, (812°C, 20', n=1) x=10 000

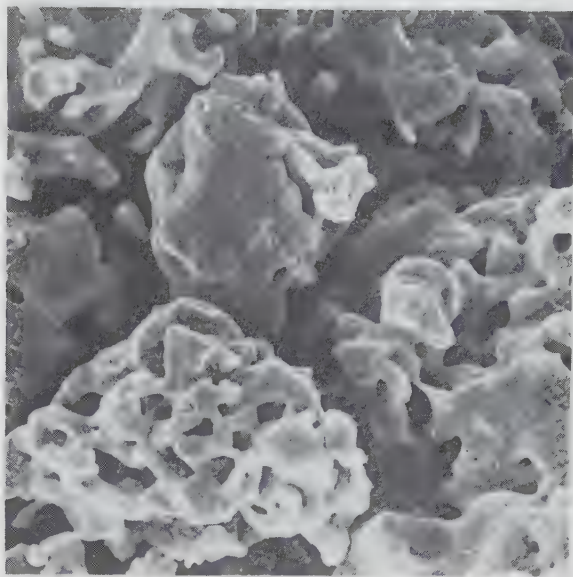


Photo n° 6

Fe° partiellement attaqué par une solution de $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$; x = 2 000



Photo n° 7

Idem figure n° 6 x = 5 500



Photo n° 8

$\text{Fe}^\circ + \text{Fe}_3\text{C} + \text{C}$, (680°C, 4 h, n=0,5) x = 10 500

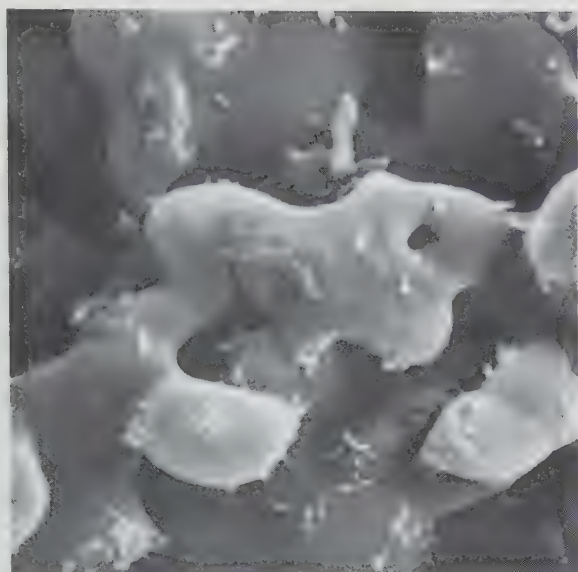


Photo n° 9

$\text{Fe}^\circ + \text{Fe}_3\text{C} + \text{C}$, (680°C, 4 h, n=0,5) x = 10 000

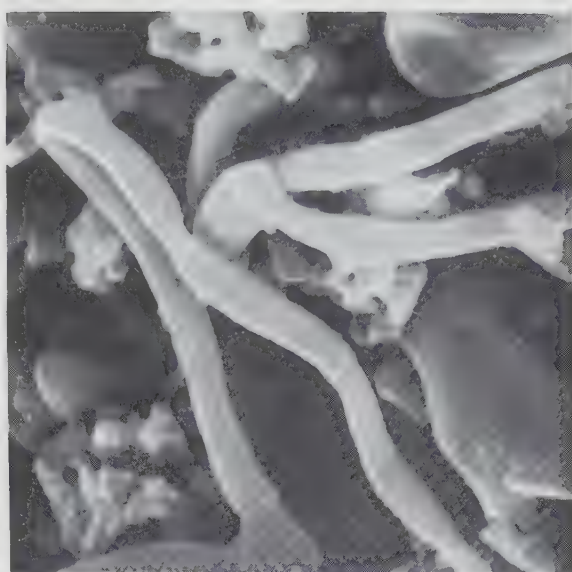


Photo n° 10

$\text{Fe}^\circ + \text{Fe}_3\text{C} + \text{C}$, (812°C, 4 h, n=0) x = 4 600



Photo n° 11

Idem n° 10 ; x = 9 200



Photo n° 12

Idem n° 10 ; x = 4 800



Photo n° 13

Idem n° 10, gazification de carbone par un mélange H_2-H_2O à $700^\circ C$ $x = 4\ 800$



Photo n° 14

Idem n° 13 ; $x = 4\ 800$



Photo n° 15

$Fe^\circ + Fe_3C + C$ ($680^\circ C$, 4 h, $n=0,5$) $x = 5\ 100$



Photo n° 16

Fe_2O_3 réduit à $341^\circ C$ par H_2 jusque $y = 0,15$
 $x = 9\ 800$

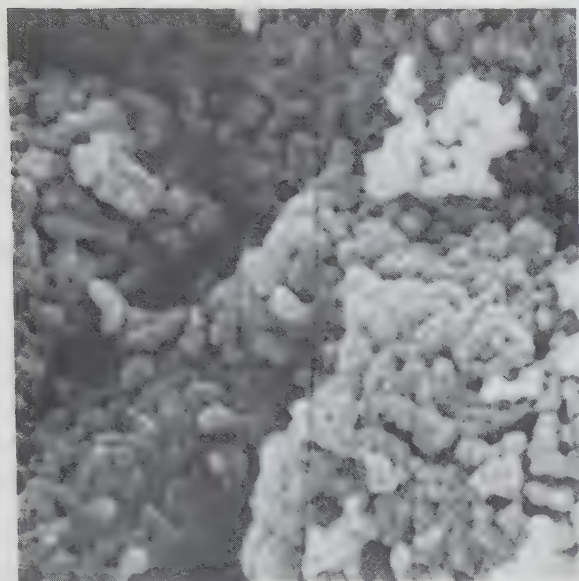


Photo n° 17

Fe_2O_3 réduit à 341°C par H_2 jusque $y = 0,15$
 $x = 16\ 800$



Photo n° 18

Fe_2O_3 réduit à 470°C par H_2 jusque $y = 0,1$
 $x = 21\ 600$

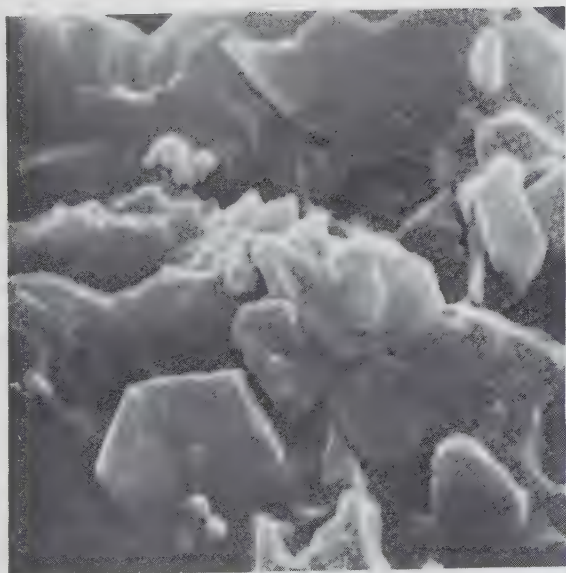


Photo n° 19

Idem n° 17 ; $x = 9\ 200$

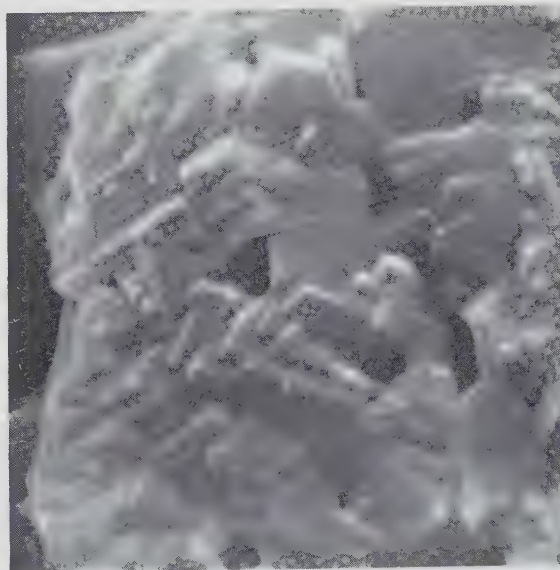


Photo n° 20

Idem n° 17 ; $x = 20\ 000$

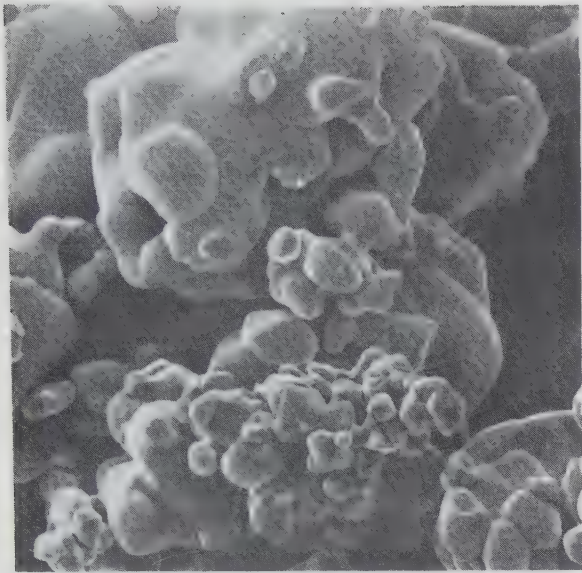


Photo n° 21

$\text{Fe}_{0,937}\text{O}$ traité sous hélium à 900°C pendant 24 h
 $x = 1\ 050$

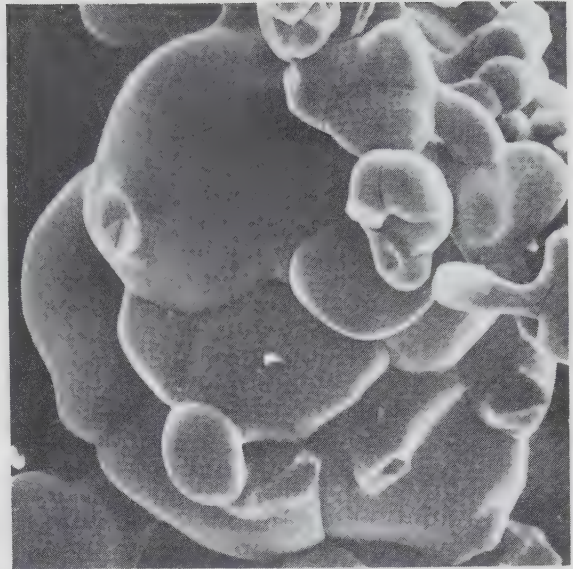


Photo n° 22

Idem n° 21 ; $x = 2\ 000$

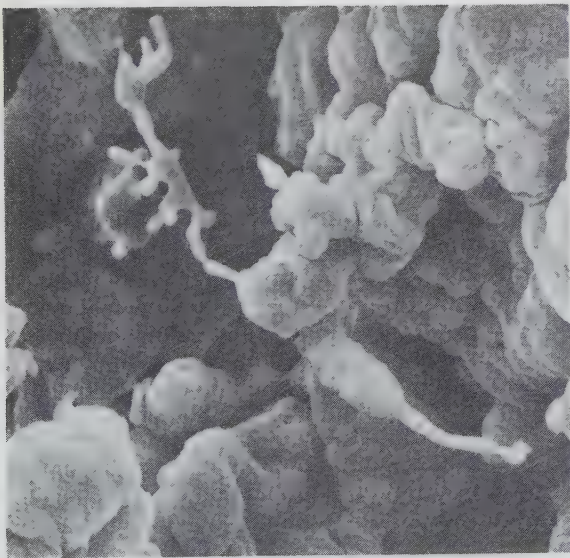


Photo n° 23

$\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ partiellement réduit avec H_2 à 988°C
 $x = 1\ 900$

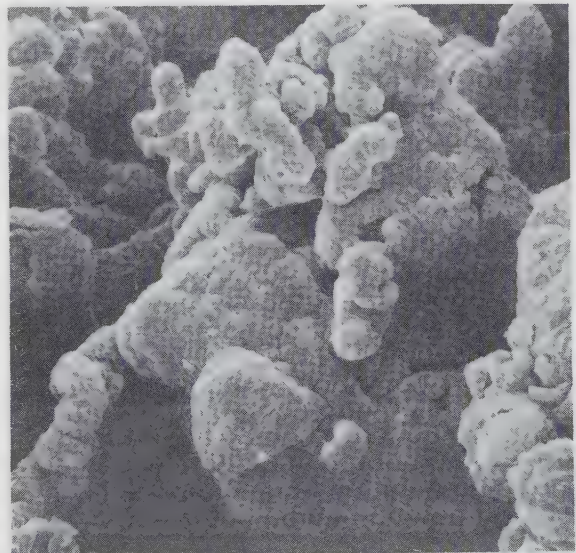


Photo n° 24

Idem n° 23 ; $x = 950$

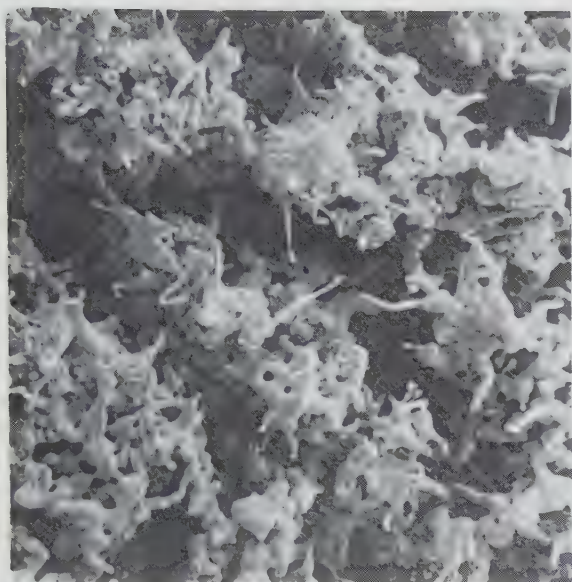


Photo n° 25

$\text{Fe}^\circ + \text{Fe}_3\text{C}$ produit de la réduction de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ à 950°C par un mélange ayant $n=0$; $x = 520$



Photo n° 26

Idem n° 25 ; $x = 1040$



Photo n° 27

Idem n° 25 ; $x = 2100$



Photo n° 28

Idem n° 25 ; $x = 2100$

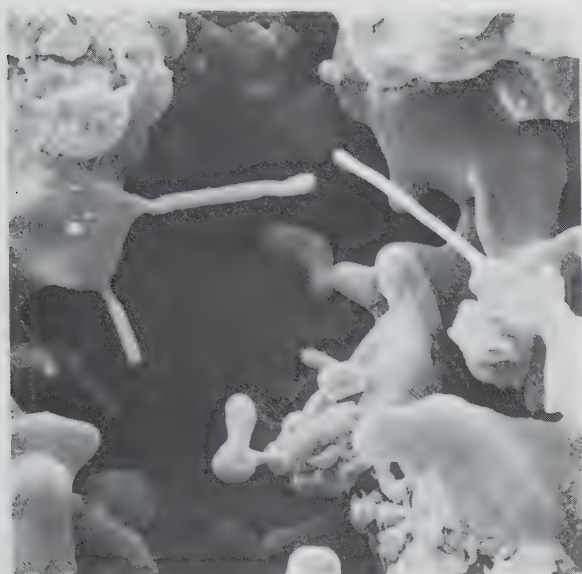


Photo n° 29

$\text{Fe}^\circ + \text{Fe}_3\text{C}$ produit de la réduction de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$
à 950°C par un mélange ayant $n=0$; $x = 2\ 100$



Photo n° 30

$\text{Fe}^\circ + \text{Fe}_3\text{C}$ produit de la réduction de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ à
 950°C par un mélange ayant $n=0,75$; $x = 5\ 000$



Photo n° 31

Idem n° 30, sauf $n = 0,25$; $x = 1\ 920$



Photo n° 32

Idem n° 31 ; $x = 960$

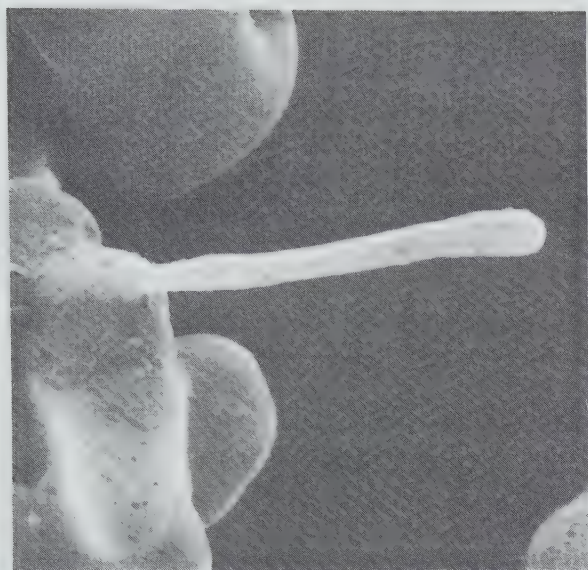


Photo n° 33

Fe° produit de la réduction de $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ à 950°C par H_2 ; $x = 4\,600$

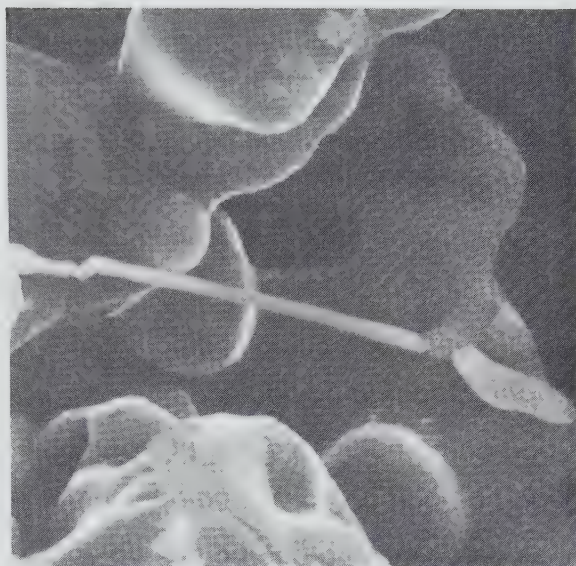


Photo n° 34

Idem n° 33 ; $x = 5\,000$

Annexes

Annexe A

DIAGRAMME D'ECHANGE D'OXYGENE *

Le diagramme d'équilibre de CHAUDRON donne la composition d'une phase gazeuse en équilibre avec les différents oxydes de fer. A partir de ce diagramme, on peut tracer le diagramme d'échange d'oxygène entre le gaz réducteur et les oxydes dans une cuve à contre-courant.

Les figures A.1.c et A.1.d montrent la façon de construire le diagramme d'échange d'oxygène à 812°C.

De la figure A.1.d on peut définir :

1. La droite opératoire

C'est la droite que représente l'échange d'oxygène entre le gaz réducteur et les oxydes à réduire pendant toute la durée de l'essai.

Soit x le degré d'oxydation du gaz égal à :

$$\frac{(O) + (H_2)}{(C) + (H_2)} = 1 + \frac{CO_2 + H_2O}{CO + CO_2 + H_2O + H_2}$$

x_o = le degré d'oxydation initial du gaz réducteur

x_f = " " " final du gaz oxydé

y_o = " " " initial des solides = $\frac{\text{mole (O)}}{\text{at. (Fe)}}$

y_f = " " " final des solides

n_g = le débit de gaz réducteur en moles de $CO + H_2$. min^{-1}

n_{Fe} = " " des oxydes à réduire en atomes de Fe . min^{-1}

μ = la consommation spécifique en moles de $CO + H_2$ par atomes de Fe

* Pour de plus amples détails, se reporter à la référence 21.

Le bilan d'oxygène dans une tranche élémentaire de la cuve s'écrit :

$$n_{Fe} dy = n_g dx$$

$$dy = \frac{n_g}{n_{Fe}} dx = \mu dx \quad (A.1)$$

En régime permanent la consommation spécifique μ est constante et l'intégration de l'équation A.1 donne l'équation suivante :

$$(y_o - y_f) = \mu (x_f - x_o) \quad (A.2)$$

C'est l'équation (A.2) qui définit la droite opératoire à tous les instants. Le diagramme de CHAUDRON (fig. A.1.c) interdit à cette droite de passer dans le domaine hachuré de la figure A.1.d.

2. Le rendement (r)

Le rendement est défini comme le rapport de la quantité d'oxygène réellement échangée à la quantité d'oxygène théoriquement échangeable à l'équilibre. Il est déterminé par le rapport $\frac{GR}{GW}$ (figure A.1.d).

3. Calcul de l'abscisse du point W

Pour la série d'essais effectués à 812°C, le point W est invariant pour tous les mélanges gazeux ayant le titre en H_2 qui varie entre 0 et 1 (figure A.1.d).

Par contre pour la série de 950°C, l'abscisse de point W varie de $x_{W_{CO}}$ à $x_{W_{H_2}}$ en fonction de n de mélange réducteur.

Pour un mélange ayant le titre en H_2 égal à n , les degrés d'oxydation respectifs de chaque gaz réducteur sont les mêmes que s'ils étaient purs. On peut donc utiliser l'équation suivante pour définir le point x_{W_n}

$$x_{W_n} = n x_{W_{H_2}} + (1-n) x_{W_{CO}} \quad (A.3)$$

MODE DE DEPOUILLEMENT DES ESSAIS

1. Calcul de la teneur en H₂O du gaz oxydé

L'analyse du gaz d'entrée (ou le gaz réducteur) ne comporte que les quantités de CO (% CO)_E et de H₂ (% H₂)_E. La quantité de N₂ à l'entrée (% N₂)_E est obtenue par différence à 100 %.

De même, l'analyse du gaz sec à la sortie (ou gaz oxydé - H₂O) ne détermine que les quantités (% CO)_S, (% CO₂)_S et (% H₂)_S. La quantité de N₂ à la sortie (% N₂)_S est encore obtenue en complétant à 100 %.

Or, pour calculer le degré d'oxydation du gaz réducteur, il est nécessaire de connaître la composition du gaz oxydé humide

$$\left[(\% \text{ CO})_{\text{H}}, (\% \text{ CO}_2)_{\text{H}}, (\% \text{ H}_2)_{\text{H}}, (\% \text{ H}_2\text{O})_{\text{H}} \text{ et } (\% \text{ N}_2)_{\text{H}} \right].$$

La relation entre (% CO)_S et (% CO)_H est la suivante :

$$(\% \text{ CO})_{\text{S}} = (\% \text{ CO})_{\text{H}} \times \frac{100}{100 - (\% \text{ H}_2\text{O})_{\text{H}}} \quad (\text{B.1})$$

En l'absence de la dismutation de CO, le pourcentage d'azote dans le gaz humide est égal à celui du gaz d'entrée.

$$(\% \text{ N}_2)_{\text{E}} = (\% \text{ N}_2)_{\text{H}}$$

Mais la décomposition de CO fait que cette relation n'est pas valable. C'est le rapport H₂/N₂ qui semble, dans l'absence de la formation d'hydrocarbures, être constant :

$$\frac{(\% \text{ H}_2)_{\text{E}}}{(\% \text{ N}_2)_{\text{E}}} = \frac{(\% \text{ H}_2)_{\text{H}} + (\% \text{ H}_2\text{O})_{\text{H}}}{(\% \text{ N}_2)_{\text{H}}} \quad (\text{B.2})$$

En utilisant les équations B.1 et B.2, $(\% \text{H}_2\text{O})_H$ peut être déterminé à partir de l'équation suivante :

$$(\% \text{H}_2\text{O})_H = 100 \times \frac{(\% \text{H}_2)_E (\% \text{N}_2)_S - (\% \text{H}_2)_S (\% \text{N}_2)_E}{100(\% \text{N}_2)_E + (\% \text{H}_2)_E (\% \text{N}_2)_S - (\% \text{H}_2)_S (\% \text{N}_2)_E} \quad (\text{B.3})$$

Ayant déterminé la valeur de $(\% \text{H}_2\text{O})_H$, le pourcentage d'autres gaz (par exemple CO) peut être fixé à partir de la relation suivante :

$$(\% \text{CO})_H = (\% \text{CO})_S \times \frac{100 - (\% \text{H}_2\text{O})_H}{100} \quad (\text{B.4})$$

2. Tracé expérimental de la droite opératoire

Le tracé de la droite opératoire nécessite :

- La mesure des débits de gaz et des solides qui fixent la consommation spécifique ou la pente de cette droite
- L'analyse du gaz oxydé qui détermine le degré d'oxydation final des gaz x_f ou, l'analyse des solides qui fixent, en l'absence de la décomposition de CO, le degré d'oxydation final des solides y_f .

Dans le cas de la dismutation de CO, il suffit d'ajouter le degré de carburation final ($z_f = \frac{\text{at. C}}{\text{at. Fe}}$) au degré d'oxydation final y_f pour fixer le degré d'oxydation final corrigé (y'_f).

Donc, en connaissant la valeur de μ et x_f ou y'_f on peut tracer la droite opératoire.

LE BILAN D'OXYGENE

Comme cela a été mentionné à l'annexe A, le bilan d'oxygène s'écrit :

$$(y_o - y_f) = \mu (x_f - x_o) \quad (A.2)$$

Comme le gaz d'entrée ne contient ni CO_2 ni H_2O , la valeur de x_o est égale à 1. (En l'absence de toute dismutation de CO).

De même, on peut définir la valeur de x_o suivant :

$$x_o = \frac{\mu_{\text{initial}}}{\mu_{\text{final}}} = 1 \quad (C.1)$$

Cependant, dans le cas de la décomposition de CO la valeur de x_o est supérieure à 1 et $\mu_{\text{initial}} > \mu_{\text{final}}$. La valeur de μ_{initial} peut être déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\mu_{\text{initial}} = \mu_{\text{final}} + z_f \quad (C.2)$$

On peut donc définir la valeur de x_o par la relation suivante :

$$x_o = \frac{\mu_{\text{initial}} + z_f}{\mu_{\text{final}}} \quad (C.3)$$

En substituant x_o dans l'équation A.2 par sa valeur définie par la relation C.3, on obtient la relation suivante :

$$(y_o - y_f) + z_f = \mu_{\text{final}} (x_f - 1) \quad (C.4)$$

Le terme $[(y_o - y_f) + z_f]$ est déterminé par l'analyse chimique. Le terme $\mu_{\text{final}} (x_f - 1)$ est fixé par l'analyse des gaz usés et par la mesure de débit des gaz et solides.

Ces deux termes doivent être égaux. Or le tableau C.I démontre qu'il y a toujours une différence entre ces deux termes. De plus cette différence passe par un maximum en fonction de n.

Tableau C.I

Repère	2ème terme μ_{final} ($x_f - 1$)	1er terme $[(y_o - y_f) + z_f]$	2ème terme - 1er terme	titre en H_2	Température °C
RB-U	0,778	0,866	-0,088	0,045	950
RB-V	0,988	0,892	+0,096	0,241	950
RB-X	1,331	0,771	+0,560	0,561	945
RB-W	0,959	0,944	+0,015	0,757	950
RE-R	0,923	0,970	-0,047	1,000	950
RB-AB	0,763	0,718	+0,045	0,000	812
RB-AH	0,815	0,767	+0,048	0,111	812
RB-AK	0,802	0,650	+0,152	0,329	816
RB-AD	1,074	0,814	+0,260	0,592	811
RB-AL	0,930	0,793	+0,137	0,724	816
RB-AE	0,889	0,864	+0,025	1,000	811

Elle peut être attribuée à :

- La formation de suie qui se perd, en partie, pendant le défournement
- La formation des hydrocarbures.

Il est certain que la décomposition de CO passe par un maximum en fonction de n (cf. § 3.4 et 4.3.2.2). On peut admettre que la formation de suie, difficile à récupérer, est responsable, du moins en partie, du déséquilibre du bilan d'oxygène.

Il a été vérifié que des traces de CH_4 se forment pendant la réduction de Fe_2O_3 par un mélange réducteur ayant n égal à 0,5 dans la méthode discontinue à l'aide d'un chromatographe. Or, la formation

d'hydrocarbures peut fausser la valeur de x_f . Cependant, on ne peut pas prévoir l'ampleur de ce phénomène dans la réduction à contre-courant.

Néanmoins, le fait que la différence entre le terme $\left[(y_o - y_f) + z_f \right]$ et l'autre terme $\left[\mu_{\text{final}} (x_f - 1) \right]$ (figure 13) passe par un maximum en fonction de n peut être attribué à :

- un défaut technique dans le système de l'analyse des gaz ou de la mesure de leurs débits (essais RB-R et RB-AE où le gaz réducteur est l'hydrogène)
- la formation de CH_4 qui doit être fonction de la quantité de carbone formé. Autrement dit, la formation de CH_4 peut passer par un maximum en fonction de n
- la formation de suie. Mais il faut admettre dans ce cas que la quantité de carbone récupéré par rapport à la quantité de carbone réellement formée est toujours constante. Ceci est difficile à admettre.

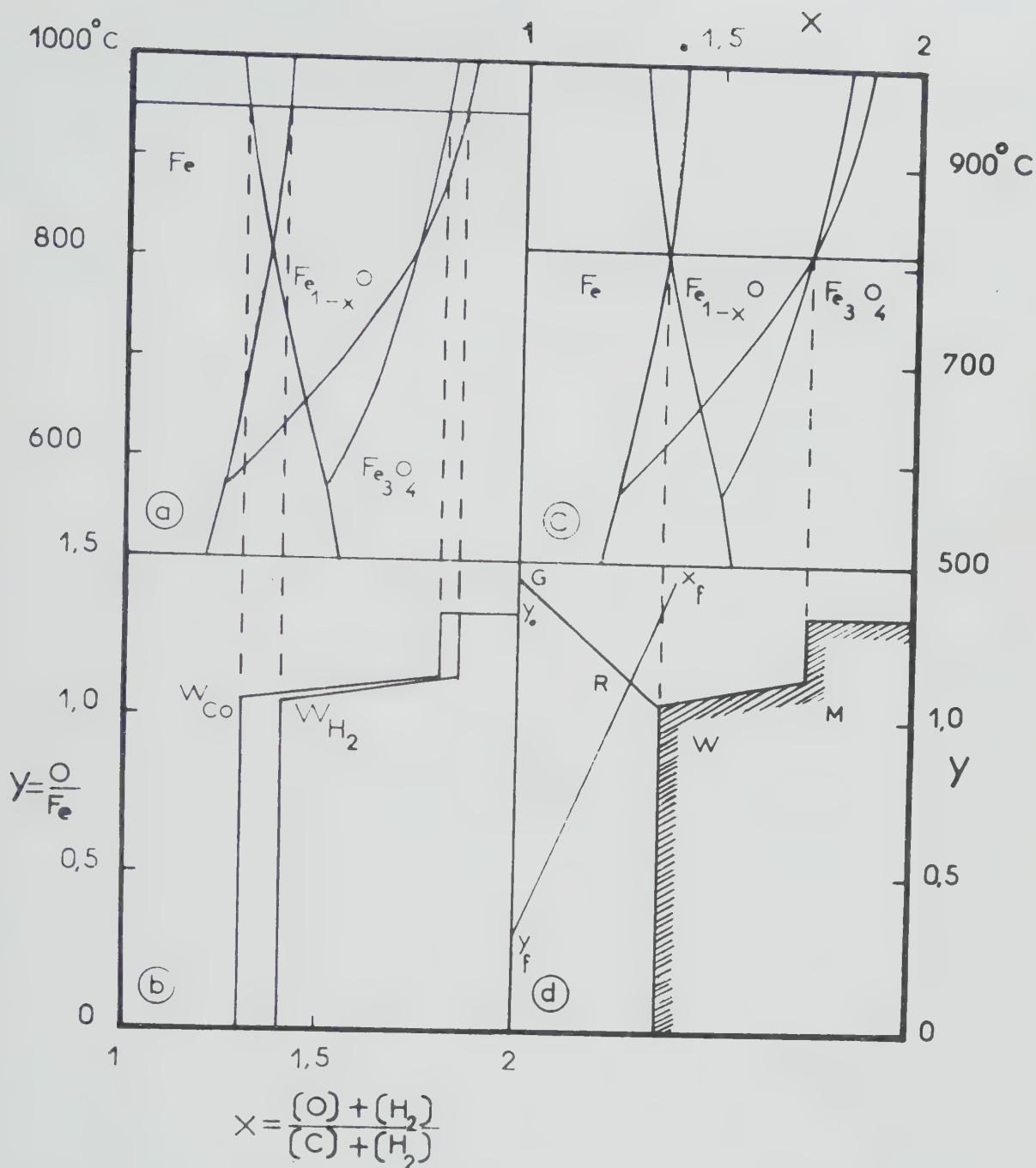


Figure A.1.a : Diagramme de CHAUDRON. Equilibres des oxydes de fer avec les mélanges $CO-CO_2$ et H_2-H_2O . Relation entre le degré d'oxydation (x) du gaz et la température T

Figure A.1.b : Diagramme d'échange d'oxygène à $950^\circ C$

Figure A.1.c : Idem figure A.1.a

Figure A.1.d : Diagramme d'échange d'oxygène à $812^\circ C$

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

1. O.G. SPECH et G.A. ZAPFFE
TMS-AIME, 1946, 167, 237-280.
2. N.J. THEMELIS et W.H. GAUVIN
Bull. Can. Ins. Mining Metallurgy, 1962, 55, 444-456.
3. D. DUTILLOY, P.C. GHOSH et A. RIST
Revue de Métallurgie, 1964, 61, n° 12, 1043-60
" " 1965, 62, n° 1, 15-35.
4. P. DANCOISNE et J. MICHARD
Congrès international de CHARLEROI. Coke en sidérurgie, 1966, D₁, 425-437.
5. I.I. GABALLAH, F. GAUTHIER et C. OFFROY
Rapport interne de l'I.R.S.I.D., 1970, jan., PCM 70-RP.6.
6. Ch. Gh. THIBAUT et M. DEMARTEAU
4ème Journée sur l'emploi des produits réfractaires en sidérurgie
1968, avril, JL/NG Serv. 527-PR 68-24.
7. G. POIRSON
Thèse, Nancy, 1967.
8. P. PERROT
Thèse, Nancy, 1966.
9. L.C. DUFOUR
Thèse, Dijon, 1965.
10. L.S. DARKEN et R.W. GURRY
Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 1398-1412.
11. R. FRET
Thèse, Lyon, 1967.
12. J.O. EDSTROM
JISI, 1953, 175, 289-304.

13. B. KENNEDY, N.H. DANIELS et T. MARSHALL
N.Z.Jl.Sci., 1967, 10, 3, 701-720.
14. J. AUBRY et F. MARION
Chim. Anal., 1959, 41, 401-407.
15. J. AUBRY et G. POIRSON
Chim. Anal., 1963, 45, 60-62.
16. J. AUBRY, P. BOURRET et O. EVRARD
Chim. Anal., 1963, 45, 449-451.
17. J. AUBRY et P. PERROT
Chim. Anal., 1965, 47, 177-179.
18. M. JON et M. ROUBY
Chim. Anal., 1967, 49, 73-85.
19. P. WILK
Praca IH, 1965, 17, 383-389
Traduction de l'I.R.S.I.D., T-2836- Avril 1968.
20. T.P. PRASAD
Talanta, 1969, 16, 1484-1485.
21. G. BONNIVARD et A. RIST
Revue de Métallurgie, 1962, 59, n° 5, 401-415.
22. "Le fer à travers les ages"
Colloque international, NANCY, octobre 1955.
Annales de l'est, publiées par la Faculté des Lettres de
l'Université de NANCY. Mémoire n° 16.
France-Lanord, page 27.
J. LECLANT, page 83.
23. M.H. DEBRAY
Compt. Rend., 1857, 45, 1018-1020.
24. Ste CLAIRE H. DEVILLE
Compt. Rend., 1870, 70, 1105-1111.
Compt. Rend., 1871, 71, 30-34.

25. F. OLMER
Revue de Métallurgie, 1941, 38, n° 5, 129-134.
Thèse Lyon, 1941.
26. P.K. STRANGWAY et H.U. ROSS
Trans. AIME, 1968, 242, n° 9, 1981-1988.
27. P. BOURRET
Thèse, Nancy, 1961.
28. S.E. KHALAFALLA et P.L. WESTON Jr.,
TMS. AIME, 1967, 239, 1494-1499.
29. N.J. THEMELIS et W.H. GAUVIN
A.I.Ch.E. Journal, 1962, 8, n° 4, 437-444.
30. K.K. SHKODIN
Stal (in English), 1963, n° 2, 85-90.
31. L. VON BOGDANDY, E. FÖRSTER et H.D. HERR
Archiv. Eisenhüttenwesen, 1968, 39, n° 9, 629-636.
32. L. COUDURIER, B. DELMON et E. BONNIER
Revue de Métallurgie, 1967, 64, n° 11, 929-943.
33. A.E. EL-MEHAIRY et W.O. PHILBROOK
Blastfurnace, Coke oven, and Raw materials conference, AIME,
1961, 20, 280-291.
34. W.M. McKEWAN
TMS AIME, 1962, 224, 2-5.
35. M. TENENBAUM et T.L. JOSEPH
TMS AIME, 1939, 135, 59-72.
36. E. RIECKE, K. BOHNENKAMP et H.J. ENGELL
Archiv. Eisenhüttenwesen, 1967, 38, n° 4, 249-255
37. B. DELMON
"Introduction à la cinétique hétérogène" Ed. Technip. 1969,

38. H. SCHENCK, A. MAJDIC et U. PUTIZIER
Stahl und Eisen, 1967, 33, n° 8, 577-584.
Traduction de l'IRSID, T. 2793, déc. 1967.
39. M. TENENBAUM et T.L. JOSEPH
TMS. AIME, 1940, 140, 106-125.
40. I.G. DALLA LANA et N.R. AMUNDSON
Ind. Eng. Chem., 1961, 53, 22-26.
41. H.W. St. CLAIR
TMS. AIME, 1965, 233, 1145-1152.
42. R.H. SPITZER, F.S. MANNING et W.O. PHILBROOK
TMS. AIME, 1963, 242, 618-625.
43. A.K. LAHIRI
JISI, 1968, 206, 925-929.
44. W.M. Mc KEWAN
TMS. AIME, 1958, 212, 791-793.
45. B.B.L. SETH et H.U. ROSS
TMS. AIME, 1965, 233, 180-185.
46. E. KAWASAKI, J. SANSCRAINTTE et T.J. WALSH
AICHe Journal, 1962, 8, n° 1, 48-52.
47. N.J. THEMELIS et W.H. GAUVIN
TMS. AIME, 1963, 227, 290-300.
48. W.M. Mc KEWAN
TMS. AIME, 1960, 218, 2-6.
49. J.M. QUETS, M.E. WADSWORTH et J.R. LEWIS
TMS. AIME, 1960, 218, 545-550.
50. D. VON NEUSCHÜTZ et N. TOWIDI
Archiv. Eisenhüttenwesen, 1970, 41, n° 5, 421-426.
51. A. RIST, C. OFFROY, M. CHARTIER et M. ROUBY
CIT du CDS, 1964, 21, n° 6, 1527-1548.

52. S.Y. EZZ
TMS. AIME, 1960, 218, 709-715.
53. K.G. KHOMYAKOV et A.I. PAVLOVA-VEREVKINA
Russian J. of Phys. Chem., 1966, 40, n° 4, 445-447.
54. Z.I. NEKRASOV, V.N. MAYMUR, N.A. GLADKOV, V.G. MOROZ
Russian Metallurgy and Mining, 1966, n° 4, 9-11.
55. G. NABI et W.K. LU
TMS. AIME, 1968, 242, 2471-2477.
56. D. DOBOVIŠEK et B. KOROUŠIC
Rudarsko-Metalurski Zbornik, 1968, n° 2, 127-129.
57. N.S. VAVILOV, P.N. MELENT'EV, L.M. TSYLEV et CHAO-CH'UNG-CHIH
Russian Metallurgy and Mining, 1966, n° 9, 7-9.
58. S.Y. EZZ, A.A. ZAHRAN, M.S. RABEI
Trans. JIM, 1968, 9, n° 4, 262-265.
59. S.E. WOODS
Trans. FARADAY Soc., 1948, 4, 184-193.
60. P. LE GOFF, L. BONNETAIN et M. LETORT
Chem. Eng. Sci, 1961, 14, 290-299.
61. L. BONNETAIN et G. HOYNANT
"Les Carbones", Ed. MASSON, 1965, tome II, chap. XVII, p. 290.
62. E. WICKE
Chemie-Ingenieur Technik, 1957, 29, 305.
63. A.C. MOSKVICHEVA et G.I. CHUFAROV
Doklady Akad Nauk S.S.S.R., 1955, 105, 510.
64. W.A. LLOYD et N.R. AMUNDSON
Ind. Eng. Chem., 1961, 53, 19-22.
65. M.C. JHA et W.A. HOCKINGS
Journal of metals, Metals abstracts, 1970, 22, 70 A.

66. B. TOPLEY et J. HUME
Proc. Roy. Soc., 1928, A 120, 211-221.
67. B. STALHANG et T. MALMBERG
Jernkontorets Ann., 1930, 114, 609-622.
68. J.H. COX et H.U. ROSS
Blast furnace, Coke Oven, Raw Mater. Comm. Proc., 1961, 20, 266-270.
69. N.A. WARNER
TMS. AIME, 1964, 230, 163-176.
Proc. Austr. Inst. Min. & Met., 1964, n° 210, 31-57.
70. R.G. OLSSON et W.M. Mc KEWEN
Met. Trans., 1970, 1, 1507-1512.
71. L. GUILLET, M. EUDIER et Ph. POUPEAU
Mem. Sci. Rev. Metallurg., 1967, 114, n° 718, 653-661.
72. L. VON BOGDANDY et M. JANKE
Z. Elektrochem., 1957, 61, 1146-1153.
73. M.C. UDY et C.H. LORIG
Trans. AIME, 1943, 154, 162-81.
74. E.S. VORONTSOV
Russian Metal., 1968, 3, 36-40.
75. T.P. HOAR
Trans. FARADAY Soc., 1948, 4, 230.
76. L. HIMMEL, R.F. MEHL et C.E. BIRCHENALL
Trans. AIME, 1953, 197, 827-843 ; Journal of Metals (6/1953).
77. J.O. EDSTROM et G. BITSIANES
Trans. AIME, 1955, 203, 760-765 ; Journal of Metals (6/1955).

78. N.D. SMITH et W.M. McKEWAN
Blast furnace, Coke oven and Raw Mat. conf., 1962, 21, 3-13.
79. G. SUBAT et H.J. ENGELL
Tech. Mitt. Krupp. Forsch.Ber., 1963, 26, n°3/4, 117-124.
80. N.B. GRAY et J. HENDERSON
TMS. AIME, 1966, 236, 1213-1217.
81. W.A. EDMISTON et R.E. GRACE
TMS. AIME, 1966, 236, 1547-1550.
82. P. AURY
Revue de Métallurgie, 1963, 60, n° 10, 837-841.
83. V.I. ARKHAROV
Trans. Sovech. Inst. Met. Uralskogo fil. Akad. Nauk SSSR,
Magnetogorskogo Met. Kombin 1955 Trudy, Page 93
(O.T.S. traduction 59-21039).
84. L.A. HASS, S.E. KHALAFALLAH, P.L. WESTON Jr.
U.S. Dep. Inter. Bureau of Mines, 1963, 7064, 29 pages.
85. M. WIBERG
Trans. FARADAY Soc., 1948, 4, 231-233.
86. R.D. WALKER et D.L. CARPENTER
JISI, 1970, 208, 67-74.
87. A.N. KUZNETSOV
Trudy. Dnepropetrovsk. Kim-Tekhnol Inst., 1958, n° 6, 72-81.
88. L.N. RUDENKO et S.T. ROSTOVTSEV
Izv. V.U.Z., 1959, n° 4, 3-12.
89. E. RIECKE et K. BOHENKAMP
Archiv. Eisenhüttenwesen, 1969, 40, 717-725.

90. K.H. Von ULRICH et K. BOHENKAMP, H.J. ENGELL
Archiv Eisenhüttenwesen, 1965, 36, 611-618.
91. W.K. LU et G. BITSIANES
Canadian Met. Quarterly, 1967, 7, 3-13.
92. O.L. KOSTELOV et S.T. ROSTOVTSEV
Stal (in English), 1965, n° 3, 209-13.
93. H.H. MEYER
Kaiser - Wilhelm Inst., Eisenforsch, 1928, 10, 107-116.
94. F. WUST
Stahl und Eisen, 1928, 48, 505-506.
95. M. WIBERG
Jernkontorets Ann., 1940, 124, 179-212.
96. T.P. KURZINA et S.I. FILIPPOV
Izv. VUZ-Chern. Met., 1963, 6, n° 7, 21-28.
97. P.N. OSTRIK et S.T. ROSTOVTSEV
Izv. VUZ-Chern. Met., 1962, 5, n° 9, 17-25.
98. H.K. KOHL et B. MARINCEK
Helv. Chim. Acta, 1965, 48, n° 8, 1857-67.
99. A. DOMSA et Z. SPARCHEZ
Métallurgie extractive, 1966, 127-137.
100. I. TRIPSA et Ov. HATARASCU
La Métallurgie Italiana, 1968, n° 9, 815-820.
101. A. RIST et N. MEYSSON
Revue de Métallurgie, 1965, 62, n° 11, 995-1035.
102. J. MICHARD
Journées Internationales de Sidérurgie, Luxembourg, 1962.

103. A. DECKER
Journées Internationales de Sidérurgie, Luxembourg, 1962.
104. K.L. KOTOV
Stal (in English), 1964, n° 4, 286-289.
105. C. STAIB, N. JUSSEAU, J. VIGLIENGO et J.C. COCHERY
Revue de Métallurgie, 1968, 65, n° 11, 717-749.
106. W. BELLANO
Revue de Métallurgie, 1971, 68, n° 1, 17-25.
107. BORGNAT et al.
Rapport IRSID, 1970, juillet, P. 61, 41 pages.
108. L. Von BOGDANDY
Stahl und Eisen, 1953, 175, 869-883.
109. A.K. LAHIRI et V. SESHADRI
JISI, 1968, n° 11, 1118-23.
110. W.L. De KEYSER
Introduction à la Chimie des Solides
1969, Presses Universitaires de Bruxelles.
111. H.K. KOHL et H.J. ENGELL
Arch. Eisenhüttenwesen, 1963, 34, 411-18.
112. J.P. LEGRAND et L. BONNETAIN
C.R. Acad. Sci. Paris, série C, 1971, 272, 1918-22.
113. A. RIST et N. MEYSSON
Revue de Métallurgie, 1964, 61, n° 21, 121-45.
114. P. BARRET
C.R. Acad. Sci. Paris, série C, 1969, 269, 73-76.

115. P. BRACCONI et L.C. DUFOUR
C.R. Acad. Sci. Paris, série C, 1970, 270, 1152-55.
116. P. BARRET et L. BONNETAIN
Bull. Soc. Chim. Fr., 1961, 576-81.
117. J. SCHMITT
Verres et Réfr., 1967, 21, n° 3, 220-231.
" " 1967, 21, n° 4, 322-329.
" " 1967, 21, n° 5, 401-407.
" " 1967, 21, n° 6, 530-538.
118. R.S. WAGNER et W.C. ELLIS
App. Phys. Letters, 1964, 4, n° 5, 89-90.
119. W. WENZEL et S. RAO CHATTY
Aufbereitungs. Tech., 1970, 11, 683-687.
120. G.W. SEARS
Acta Metall., 1955, 3, 361-65.
121. W. WENZEL, H.W. GUDENAU et M. PONTEN KANDTH
Aufbereitungs Tech., 1970, 8, 492-94.

NOM DE L'ETUDIANT : GABALLAH Ibrahim

Nature de la thèse : DOCTEUR INGENIEUR

Vu, Approuvé

et permis d'imprimer

NANCY, le 30 Décembre 1911

Le Président du Conseil de l'Université de NANCY I



